

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALINE BAVARESCO



**CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO SABUGO DE MILHO
CARBONIZADO COMO ADSORVENTE NA PURIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL
DE FRITURA**

PALOTINA

2017

ALINE BAVARESCO

**CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO SABUGO DE MILHO
CARBONIZADO COMO ADSORVENTE NA PURIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL
DE FRITURA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, no Curso de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em biocombustíveis, da Universidade Federal do Paraná, setor Palotina.

Orientador: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken
Coorientadora: Profa. Dra. Camila da Silva

PALOTINA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

B353 Bavaresco, Aline
Caracterização e utilização do sabugo de milho carbonizado
como adsorvente na purificação do óleo residual de fritura -
/ Aline Bavaresco. - Palotina, 2017.
136 f.

Orientador: Joel Gustavo Teleken
Coorientadora: Camila da Silva
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Bioenergia.

1. Carvão. 2. Óleo residual. 3. Adsorção. I. Teleken, Joel
Gustavo. II. Silva, Camila da. III. Universidade Federal do
Paraná. IV. Título.

CDU 620.91



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor PALOTINA
Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO
- UNIOESTE - UFPR


TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ALINE BAVARESCO** intitulada: **Caracterização e utilização do carvão de sabugo de milho como adsorvente na purificação do óleo residual de fritura**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo Colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 07 de Julho de 2017.


JOEL GUSTAVO TELEKEN
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


FABIANO BISINELLA SCHEUEFELE
Avaliador Externo (UEPR)


DOUGLAS CARDOSO DRAGUNSKI
Avaliador Externo (UNIOESTE)

Dedico este trabalho, com muito amor e gratidão, aos meus pais Pedro e Antoninha por tudo o que têm feito por mim, pela gratuidade da entrega pessoal. Espero poder ser merecedora de todos estes esforços a mim dedicados, especialmente quanto à minha formação.

AGRADECIMENTOS

Eterno agradecimento a Deus, pelo milagre da vida, pelo dom da sabedoria e do discernimento. Por ser inspiração que me impulsiona, acalma o coração e me permite continuar a cada dia.

Meus sinceros agradecimentos ao prof. Dr. Joel Gustavo Teleken e profa. Dra. Camila da Silva pela orientação, por toda atenção e ensinamentos que me foram disponibilizados, pela amizade e confiança em mim depositada.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), setor Palotina, e ao departamento de Engenharias e Exatas (DEE), por me concederem a oportunidade de realizar meus estudos de pós-graduação e o espaço físico e recursos financeiros para a execução do projeto.

Ao prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele que tantas vezes me atendeu gentilmente com atenção e paciência, me ensinando e me ajudando com a realização de análises e compreensão do processo em estudo que contribuíram sobremaneira para a melhoria do meu trabalho e da minha formação profissional.

Com muito carinho, agradeço a todos os professores do DEE, do bloco de Química, por todo o conhecimento compartilhado, em especial ao prof. Dr. Isac George Rosset, pelo auxílio nas análises, incentivo à busca pelo saber da ciência e pela pronta disponibilidade de sempre.

Aos técnicos e amigos Carine A. Schwengber, Fernando F. Giraldes e Thompson R. Weiser, dos laboratórios LAbCatProBio, LabEHA e LPB, por toda ajuda e amizade, em todos os momentos.

Agradeço imensamente aos técnicos e grandes amigos do bloco de Química, Guilherme F. Lenz, Larissa D. Bortoli, Maiara Aguiar e Raquel M. Vilvert pelo conhecimento compartilhado, por toda cumplicidade, ajuda e amizade de sempre.

Em especial aos meus pais, Pedro e Antoninha que representam para mim o maior exemplo de vida e que tanto se sacrificaram por mim. Aos meus amados irmãos Lincon e Julia que sempre estão por perto para dividirem as alegrias e batalhas da vida.

Ao meu querido noivo, Demar, por ter sido meu sustento emocional durante as dificuldades e meu incentivador nos momentos de fraqueza. Agradeço por seu amor e dedicação à nossa felicidade.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”.

(Mãre Tereza de Calcutá, 1910-1997).

RESUMO

O sabugo de milho é um resíduo agroindustrial, abundante em praticamente todas as regiões do país. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de remoção da acidez de óleos residuais de fritura, pelo uso do sabugo de milho carbonizado, por meio do processo de adsorção. Inicialmente, o sabugo de milho proveniente de armazéns de grãos passou por um processo de limpeza e secagem em estufa e, posteriormente, foi carbonizado em atmosfera ambiente, sem controle de tempo e de temperatura. O material carbonizado obtido foi peneirado e a fração correspondente a 425 μm foi caracterizada em termos de fisissorção de nitrogênio (B.E.T.), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), análise termogravimétrica (ATG), Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), Poder Calorífico (PC), Teor de umidade (TU) e Teor de Cinzas (TC). O óleo residual de fritura foi coletado no comércio local e caracterizado em termos de Índice de Acidez (IA), espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e Perfil de ésteres. Os testes de adsorção foram realizados em banho-maria Dubnoff avaliando-se os efeitos da temperatura, da velocidade de agitação e da massa de adsorvente na redução da acidez do óleo. Esta etapa foi avaliada por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), no qual utilizou-se, ainda, carvão ativado comercial para fins comparativos. Nas melhores condições experimentais foram obtidos os dados para os testes de cinética e dos efeitos da variação da massa para ambos os adsorventes. Em relação à redução da acidez do óleo, o sabugo de milho carbonizado apresentou resultados cerca de duas vezes maiores do que os obtidos com carvão ativado comercial, principalmente devido às suas distribuições e volume de poros. Os resultados de redução da acidez obtidos foram analisados estatisticamente pela análise de variância (ANOVA). Os testes cinéticos mostraram que a adsorção se estabilizou e alcançou os valores máximos após 4 h. Nos ensaios de equilíbrio, a adsorção se estabilizou a partir do teste com 4 g de adsorvente, no qual as médias já não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. Na caracterização do sabugo de milho carbonizado verificou-se que o mesmo possui poros na faixa de 20 a 500 nm (mesoporos); possui superfície de caráter básico e conteúdo de cinzas de 5,10 %; no teste de fisissorção de N_2 apresentou comportamento típico de material mesoporoso, com isoterma do tipo IV e histerese do tipo H3. Os resíduos gerados nos experimentos, impregnados com óleo residual de fritura foram avaliados quanto ao seu poder calorífico que resultou em um valor médio de 31.933 J/g. Desta forma, os resultados indicaram que o material carbonizado obtido pela queima do sabugo de milho apresentou elevados valores de remoção de ácidos graxos livres do óleo residual de fritura.

Palavras-chave: Carvão. Óleo residual. Adsorção.

ABSTRACT

The cob of corn is a waste biomass, which is abundant in almost all regions of the country. In this context, the objective of this work was to evaluate the ability of removing the acidity of residual oils for frying, by the use of corn cobs carbonized, through the process of adsorption. Initially, the corn cobs from warehouses of grain went through a process of cleaning and drying in an oven and was subsequently carbonized in ambient atmosphere, without control of time and temperature. The carbonized material obtained was sieved and the fraction corresponding to 425 μm was characterized in terms of the physisorption of nitrogen (B.E.T.), Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS), Infrared Spectroscopy (FT-IR), Analysis Thermogravimetric (ATG), Point of Zero Charge (pHPCZ), Calorific Value (PC), Moisture Content (TU) and Ash Content (TC). The waste cooking oil was collected in local commerce and characterized in terms of acid index (AI), infrared spectroscopy (FT-IR) and profile of esters. The tests of adsorption were performed in a water bath Dubnoff evaluating the effects of temperature, shaking speed and mass of adsorbent in reducing acidity of the oil. This step was evaluated by a central composite design (CCR), in which it was used, still, activated charcoal commercial for comparative purposes. Under the best conditions, the data were obtained for the kinetic tests and the effects of the mass variation for both adsorbents. In relation to the reduction of acidity of the oil, corn cobs carbonized presented results approximately two times higher than those obtained with activated charcoal trade, mainly due to their pore distributions and pore volume. The results of reduction of acidity obtained were analyzed statistically by analysis of variance (ANOVA). The kinetic tests showed that the adsorption has stabilized and reached the maximum values after 4 hours in tests of balance, the adsorption has stabilized from the test with 4 g of adsorbent, in which the means already showed no significant difference ($p < 0.05$) by Tukey test. In the characterization of corn cobs carbonized revealed that it has a pore size in the range of 20 to 500 nm (Mesopores); it has the basic character and ash content of 5.10 %; the test of physisorption of N_2 showed typical behavior of material mesoporoso with isotherm of type IV and hysteresis of type H3. The waste generated in experiments, impregnated with waste cooking oil were evaluated regarding its heat that resulted in an average of 31,933 J/g. In this way, the results showed that the material carbonized obtained by burning the corn cobs showed high values of removal of free fatty acids of waste cooking oil

Key-words: Charcoal. Residual oil. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: FLUXOGRAMA DE UM PROCESSO GERAL DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	21
FIGURA 2: CUSTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL EM 2012	21
FIGURA 3: PREÇO MÉDIO DO DIESEL NACIONAL, IMPORTADO E DO BIODIESEL	22
FIGURA 4: RANCIDEZ EM ÓLEOS OU GORDURAS USADOS NO PROCESSO DE FRITURA.....	26
FIGURA 5: REAÇÃO DE DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDOS	28
FIGURA 6: TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	30
FIGURA 7: REAÇÕES SECUNDÁRIAS DE ÉSTERES EM MEIO BÁSICO.....	31
FIGURA 8: REAÇÃO GERAL DE ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO LIVRE	32
FIGURA 9: TÉCNICAS DE PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.....	34
FIGURA 10: TIPOS DE POROS EM ADSORVENTES SÓLIDOS.....	41
FIGURA 11: GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES EM CARVÕES	43
FIGURA 12: ESTRUTURA GERAL DO SABUGO DE MILHO	45
FIGURA 13: PRODUTOS DA PIRÓLISE DE CELULOSE E DE LIGNINA.....	48
FIGURA 14: TERMOGRAVIMETRIA DO SM	50
FIGURA 15: ETAPAS DE ADSORÇÃO	59
FIGURA 16: CLASSIFICAÇÃO IUPAC PARA OS TIPOS DE ISOTERMAS.....	61
FIGURA 17: CLASSIFICAÇÃO DOS CICLOS DE HISTERESES DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	63
FIGURA 18: POSSÍVEIS FORMAS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	64
FIGURA 19: VOLUME DE POROS DO SABUGO DE MILHO <i>IN NATURA</i> E DOS ADSORVENTES.....	86
FIGURA 20: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N ₂ DO SABUGO DE MILHO <i>IN NATURA</i> E DOS ADSORVENTES.....	88
FIGURA 21: FOTOMICROGRAFIAS DO SABUGO DE MILHO <i>IN NATURA</i> E DOS ADSORVENTES.....	91
FIGURA 22: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO SABUGO DE MILHO <i>IN NATURA</i> E DO SABUGO DE MILHO CARBONIZADO.....	94

FIGURA 23: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA ANTES E APÓS TRATAMENTO COM OS ADSORVENTES	96
FIGURA 24: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO – SMC E CAC IMPREGNADOS COM ORF.	98
FIGURA 25: VALORES DE pH_{PCZ} DOS ADSORVENTES.	99
FIGURA 26: CURVAS DE TG E DE DTG DO SABUGO DE MILHO <i>IN NATURA</i> . ..	101
FIGURA 27: CROMATOGRAMAS DE ORF ANTES DO TRATAMENTO COM ADSORVENTES.	102
FIGURA 28: ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DO ÁCIDO OLEICO.	104
FIGURA 29: INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS DE ÁCIDO OLÉICO E A SUPERFÍCIE DO ADSORVENTE	105
FIGURA 30: ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	107
FIGURA 31: DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO COM O USO DO CAC	109
FIGURA 32: GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDOS COM O USO DO CAC.	111
FIGURA 33: GRÁFICOS DE DISPERSÃO DOS RESÍDUOS OBTIDOS COM O USO DO CAC.	113
FIGURA 34: DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO COM O USO DO SMC.....	113
FIGURA 35: GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDOS COM O USO DO SMC.	115
FIGURA 36: GRÁFICOS DE DISPERSÃO DOS RESÍDUOS OBTIDOS COM O USO DO SMC.	117
FIGURA 37: DADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO OBTIDOS COM O USO DOS ADSORVENTES COM CONDIÇÕES FIXADAS NOS MELHORES RESULTADOS DO DCCR.	119
FIGURA 38: DADOS DA AVALIAÇÃO DE VARIAÇÃO DA MASSA DE ADSORVENTE OBTIDOS COM O USO DOS ADSORVENTES COM CONDIÇÕES FIXADAS NOS MELHORES RESULTADOS DO DCCR.....	121

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM ÓLEOS E GORDURAS.....	23
TABELA 2: COMPOSIÇÃO (%) DE ÁCIDOS GRAXOS NO ÓLEO DE SOJA APÓS PROCESSO DE FRITURA.	26
TABELA 3: ALTERAÇÕES QUÍMICAS EM ÓLEO VEGETAL DURANTE O PROCESSO DE FRITURA	28
TABELA 4: REGULAMENTO TÉCNICO ANP N° 03/2014.....	32
TABELA 5: MONTANTES ESTIMADOS PELO PROCESSAMENTO DO MILHO	44
TABELA 6: COMPOSIÇÃO (%) DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	45
TABELA 7: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SABUGO DE MILHO.....	46
TABELA 8: ANÁLISE ELEMENTAR (%) DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS... 46	
TABELA 9: COMPARATIVO DAS DIFERENTES FORMAS DE ADSORÇÃO	55
TABELA 10: MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	65
TABELA 11: TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.	70
TABELA 12: ESPECIFICAÇÃO DOS NÍVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DCCR) PROPOSTO.....	80
TABELA 13 MATRIZ DO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR).....	81
TABELA 14: CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DO SABUGO DE MILHO <i>IN NATURA</i> E DOS ADSORVENTES ANALISADAS PELO MÉTODO DE FISISSORÇÃO DE N ₂	84
TABELA 15: ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NOS CARVÕES	93
TABELA 16: TEOR DE UMIDADE E DE CINZAS DO SM E DOS ADSORVENTES	100
TABELA 17: PERFIL DE ÉSTERES DA AMOSTRA DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.....	102
TABELA 18: DIMENSÕES DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA, ESTIMADAS PELO MÉTODO COMPUTACIONAL MMFF94.....	104

TABELA 19: RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL POR DCCR PARA OS TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO O SMC E O CAC. .	108
TABELA 20: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DOS RESULTADOS DE REDUÇÃO DE ACIDEZ OBTIDOS COM O USO DO CAC.	110
TABELA 21: COEFICIENTES DE REGRESSÃO DA ANOVA OBTIDOS COM O USO DO CAC.	112
TABELA 22: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DOS RESULTADOS DE REDUÇÃO DE ACIDEZ OBTIDOS COM O USO DO SMC.....	114
TABELA 23: COEFICIENTES DE REGRESSÃO DA ANOVA OBTIDOS COM O USO DO SMC.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEN	- Balanço Energético Nacional
B100	- Biodiesel 100 % puro
AG	- Ácidos Graxos
AGL	- Ácidos Graxos Livres
ORF	- Óleo Residual de Fritura
ORFT	- Óleo Residual de Fritura Tratado
aW	- Atividade de Água (-)
IA	- Índice de Acidez (mg KOH g^{-1})
IP	- Índice de Peróxido (meq/1000g)
SM	- Sabugo de Milho <i>in natura</i>
SMC	- Sabugo de milho carbonizado
CAC	- Carvão Ativado Comercial
RDC	- Resolução da Diretoria Colegiada
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
AOCS	- <i>American Oil Chemist's Society</i>
pH	- Potencial Hidrogeniônico
PCZ	- Ponto de Carga Zero
TG	- Termogravimetria
ATG	- Análise Termogravimétrica
DTG	- Derivada Termogravimétrica
B.E.T	- Brunauer-Emmett-Teller
B.J.H	- Barrett-Joyner-Halenda
p/p ₀	- Pressão Relativa
RA	- Redução da Acidez (%)
DCCR	- Delineamento Composto Central Rotacional
ANOVA	- Análise de Variância
S _{B.E.T.}	- Área Superficial de B.E.T.(m ² /g)
R ²	- Coeficiente de Determinação
sp ³	- Forma de hibridização do carbono, onde ocorrem 4 ligações sigma (σ) com outros elementos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.1.1	OBJETIVO GERAL.....	18
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	BIODIESEL.....	19
2.2	ÓLEO VEGETAL	22
2.2.1	Óleo residual de fritura	24
2.3	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	30
2.4	TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.....	33
2.4.1	Adsorventes.....	37
2.4.1.1	Carvão ativado comercial.....	37
2.4.1.1.1	Processo de ativação do carvão	38
2.4.1.1.2	Características físico-químicas do carvão ativado	42
2.4.1.2	Sabugo de milho.....	43
2.4.1.2.1	Sabugo de milho como adsorvente.....	48
2.5	ADSORÇÃO.....	52
2.5.1	Natureza da adsorção.....	52
2.5.2	O processo de adsorção	56
2.5.2.1	Fatores que influenciam no processo de adsorção	56
2.5.3	Cinética de Adsorção	58
2.5.4	Isotermas de adsorção	60
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1	COLETA E TRATAMENTO DOS MATERIAIS	67
3.1.1	Adsorventes.....	67
3.1.2	Óleo residual de fritura	68
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	69
3.2.1	Ensaio físico-químico para os adsorventes.....	72
3.2.1.1	Fisissorção de nitrogênio.....	72

3.2.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	73
3.2.1.3	Espectrometria de raios X por energia dispersiva	73
3.2.1.4	Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier .	73
3.2.1.5	Determinação do pH no ponto de carga zero	74
3.2.1.6	Poder calorífico	74
3.2.1.7	Teor de umidade.....	75
3.2.1.8	Teor de cinzas.....	76
3.2.1.9	Termogravimetria.....	76
3.2.2	Ensaio físico-químico para o óleo residual de fritura.....	77
3.2.2.1	Índice de Acidez.....	77
3.2.2.2	Perfil de éster	78
3.2.2.3	Simulação computacional do diâmetro molecular de ácidos graxos	78
3.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	79
3.3.1	Cinética de adsorção	82
3.3.2	Avaliação da influência da massa do adsorvente no processo de adsorção	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES E DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.....	84
4.1.1	Fisissorção de nitrogênio.....	84
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	91
4.1.3	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva	93
4.1.4	Espectroscopia no infravermelho.....	94
4.1.5	Análise de pH - PCZ	99
4.1.6	Teor de Umidade e Teor de cinzas	100
4.1.7	Termogravimetria.....	101
4.1.8	Perfil de éster e diâmetro molecular.....	102
4.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO E ANÁLISE DA REDUÇÃO DA ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.....	106
4.2.1	Planejamento experimental - DCCR	106
4.2.2.1	Testes de adsorção com o carvão ativado comercial (CAC)	108
4.2.2.2	Testes de adsorção com o carvão ativado comercial (CAC)	113
4.2.2	Cinética de adsorção	118
4.2.3	Influência da variação da massa de adsorvente no processo de adsorção	120
4.2.4	Poder calorífico	122

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
	REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis derivados da biomassa tem sido apontado como uma alternativa técnica capaz de minimizar problemas ambientais advindos do uso de combustíveis fósseis, como a concentração de gases causadores do efeito estufa na atmosfera e suas implicações.

O biodiesel, mistura de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos, é um biocombustível obtido principalmente por meio da reação de transesterificação de materiais graxos como óleos vegetais puros ou provenientes do processamento de alimentos, gorduras animais, resíduos industriais ou domésticos. No que diz respeito ao material graxo utilizado, o aproveitamento de óleo vegetal proveniente do processo de fritura de alimentos pode reduzir significativamente o custo da produção de biodiesel, o que também é considerado um passo importante para a minimização e reciclagem deste resíduo.

Contudo, é necessário atentar-se quanto à presença de impurezas no óleo residual de fritura usado como matéria-prima que influenciam substancialmente na reação. Desta forma, é fundamental a aplicação de processos de tratamento prévio para purificação do óleo residual de fritura, disponibilizando-o para a transesterificação e obtenção do produto em conformidade com a legislação vigente.

A aplicação de reações de esterificação, o aquecimento e filtração simples, destilação simples ou o uso de agentes adsorventes são algumas formas de pré-tratamento do óleo vegetal residual que podem ser utilizadas, inclusive, em etapa posterior, ou seja, na purificação do biodiesel obtido, uma vez que este também pode apresentar impurezas oriundas do processo. Embora nesta etapa final a purificação por via úmida, com água, seja ainda muito utilizada, o volume de resíduo gerado na lavagem é um dos grandes problemas desta aplicação.

Especificamente em relação ao uso de agentes adsorventes comerciais, esta alternativa tem mostrado relevância na produção do biodiesel, principalmente pelo seu menor custo. São exemplos de adsorventes comerciais os silicatos de magnésio, de alumínio, de cálcio ou de sódio, carvão ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, carbonatos, bicarbonatos, argilas branqueadoras, entre outros comercialmente disponíveis (FACCINI, 2008; COLOMBO e BARROS, 2009; MEIRA, 2014).

O estudo da composição básica de materiais orgânicos e lignocelulósicos pode contribuir para a classificação de biomassas agroindustriais como a casca do arroz, bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, mesocarpo de coco, palha de trigo e sabugo de milho, por exemplo, como bons agentes adsorventes.

O uso de resíduos agroindustriais nos processos de adsorção pode ser vantajoso em função do seu baixo custo de obtenção, levando-se em conta que muitos desses materiais são resíduos abundantes e, até mesmo, inconvenientes para os locais onde são gerados.

Desta forma, avaliar a possibilidade de aproveitamento de resíduos agroindustriais como adsorventes, utilizando-os no processo de purificação do óleo residual destinado à produção do biodiesel, pode ser considerado um importante estudo a ser desenvolvido em favor da expansão de novos métodos de produção desta fonte bioenergética e, principalmente, para contribuir com ações de preservação do meio ambiente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho do resíduo gerado após a queima do sabugo de milho (carvão), aplicado como adsorvente proveniente do reuso da biomassa, com a finalidade de tratamento de óleo residual de fritura destinado à produção de biodiesel, visando à redução do índice de acidez desta matéria-prima.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Investigar as características físicas e químicas dos adsorventes em estudo que mais contribuíram para o processo de adsorção dos ácidos graxos presentes nos óleos residuais de fritura;
- b) Verificar o desempenho do adsorvente preparado a partir da carbonização do sabugo de milho;
- c) Avaliar a influência dos parâmetros operacionais temperatura, agitação e massa estabelecidos para o mecanismo de adsorção, bem como avaliar o planejamento experimental proposto por meio do Delineamento Composto Central Rotacional quanto à eficiência da redução do índice de acidez do óleo em análise.
- d) Determinar a melhor condição para o processo de adsorção com base nos parâmetros estabelecidos;
- e) Estabelecer uma comparação entre o desempenho do adsorvente obtido com o do carvão ativado de origem comercial.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção, será apresentada uma breve revisão sobre os conceitos relacionados ao aproveitamento de óleo residual de fritura e do sabugo de milho carbonizado no que se refere à produção de biodiesel, bem como sobre os temas relacionados a este processo.

2.1 BIODIESEL

Tecnicamente, o biodiesel é conhecido como uma mistura de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtida através de reações de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, tanto de origem vegetal como animal. Este produto deve atender às especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), contidas em seu Regulamento Técnico nº 03/2014, integrante da Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014 (ANP, 2014).

De modo mais amplo, de acordo com a Lei nº 11.097/2005 (artigo 4º inciso XXIV) que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, pode ser considerado um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005).

Cerca de 50 % da oferta de energia nacional utilizada provém do petróleo, gás natural e derivados. Menos de 7 % corresponde a outras fontes energéticas, que incluem as fontes renováveis e o urânio (ANP, 2016). A redução da poluição do meio ambiente é constantemente uma questão primordial, principalmente no que diz respeito à diminuição do consumo de combustíveis fósseis, considerados principais vilões do efeito estufa (PETERSON e HUSTRULID, 1998; EPA, 2002; MAKAREVICIENE e JANULIS, 2003).

Em comparação com o óleo diesel derivado do petróleo, o biodiesel é considerado não tóxico, não poluente, não possui enxofre e compostos aromáticos em sua composição, tem elevado número de cetano, possui um teor médio de oxigênio de aproximadamente 11 % e apresenta maior viscosidade e maior ponto de fulgor. O biodiesel pode reduzir em cerca de 78 % as emissões de gás carbônico,

considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além de reduzir em cerca de 90 % as emissões de fumaça e praticamente eliminar as emissões de óxido de enxofre. (COSTA NETO et al., 2000; VECCHI et al., 2005).

Apesar da grande diversidade de matérias-primas propícias para sua produção tirando proveito das variedades abundantes de cada região do país, como os óleos de mamona, palma, girassol, babaçu e pinhão-manso, no Brasil, o óleo de soja é a oleaginosa mais utilizada em nível industrial, chegando a 78 % do total, tendo em vista sua vasta produção e a consolidação de sua cadeia produtiva a nível nacional e internacional (ANP, 2016; OLIVEIRA e COELHO, 2017).

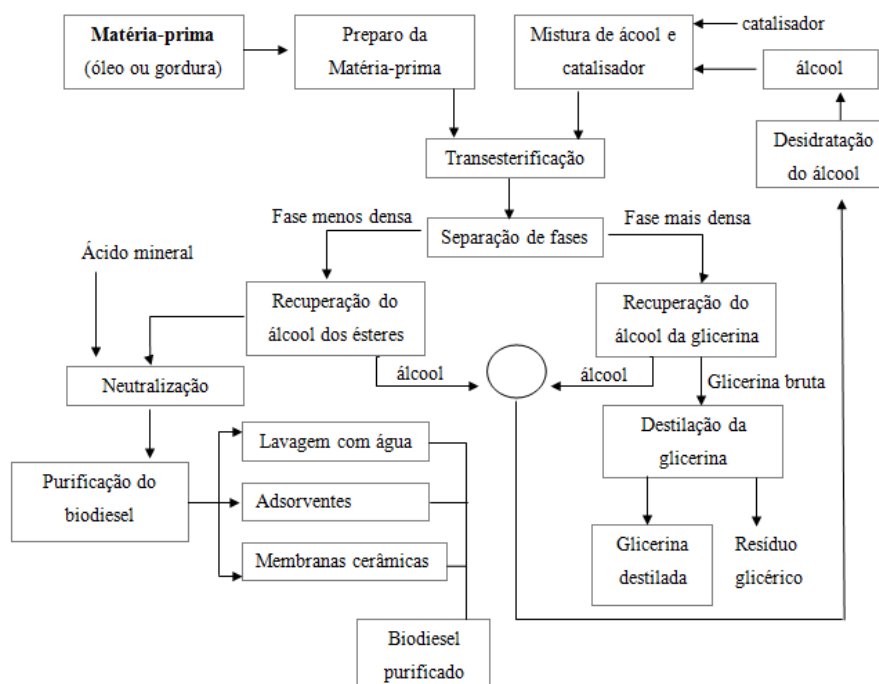
No relatório final do Balanço Energético Nacional (BEN) foi possível verificar que a quantidade de biodiesel puro (B100) produzida no Brasil aumentou 17,2 % de 2013 a 2014. De 2015 para 2016 esse percentual foi de 15,1 %. Em relação às principais matérias-primas utilizadas para sua produção, o óleo de soja correspondeu a 69,2 % em 2014 e a 70 % em 2015. A segunda principal fonte foi o sebo bovino que caiu de 17 % em 2014 para 16 % em 2015 (ANP, 2016).

Outras matérias-primas vêm sendo introduzidas na indústria do biodiesel. Além de outras fontes de óleo vegetal, de gordura animal e rejeitos de esgoto, também os óleos e gorduras residuais, descartados após serem utilizados em processos de fritura de alimentos, têm sido explorados com êxito (CRABE et al., 2001; MANIQUE et al. 2012).

O uso deste último recurso pode resultar em benefícios ambientais e econômicos, uma vez que emprega como matéria-prima um resíduo ambientalmente problemático e melhora os custos totais de produção do biodiesel, considerados elevados. O uso de óleos residuais em substituição aos óleos virgens na produção do biodiesel diminui de 2 a 3 vezes o custo de sua manufatura (ZHANG et al., 2003). Estudos realizados por Basso et al. (2006) também demonstraram os elevados custos da produção de biodiesel a partir de óleo vegetal virgem no Brasil, um dado importante que aponta para a relevância do aproveitamento deste resíduo.

O crescimento da produção do biodiesel é acompanhado também pelo aumento de pesquisas científicas relacionadas às novas tecnologias que contribuem tanto para a obtenção de produtos de melhor qualidade como para a redução dos custos de sua produção. Um fluxograma genérico das etapas de obtenção do biodiesel a partir de qualquer matéria-prima graxa é mostrado na Figura 1 (CAVALLARI, 2012).

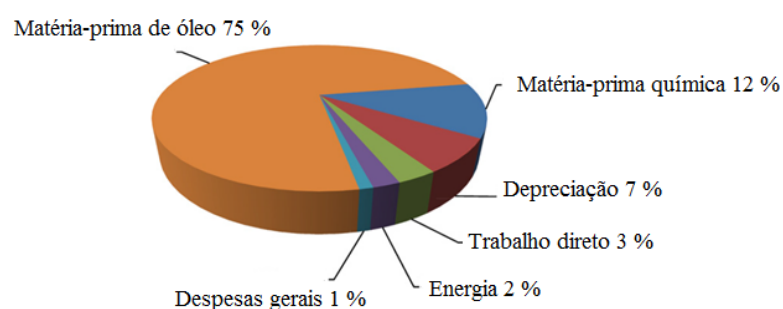
FIGURA 1: FLUXOGRAMA DE UM PROCESSO GERAL DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL



FONTE: CAVALLARI (2012).

Apesar das melhorias contínuas relacionadas à eficiência de produção e do rendimento do biodiesel, o elevado custo da produção ainda é um dos principais obstáculos ao seu desenvolvimento comercial. Estes custos são altamente dependentes dos preços das matérias-primas bem como das escalas de operações. Matéria-prima de valor elevado naturalmente encarece a produção, variando de 70 a 95 % do total dos processos envolvidos, como pode ser observado na Figura 2 (ZHANG et al., 2003; CHUEPENG e KOMINTARACHAT, 2009; LIM e TEONG, 2010; AHMAD et al., 2011).

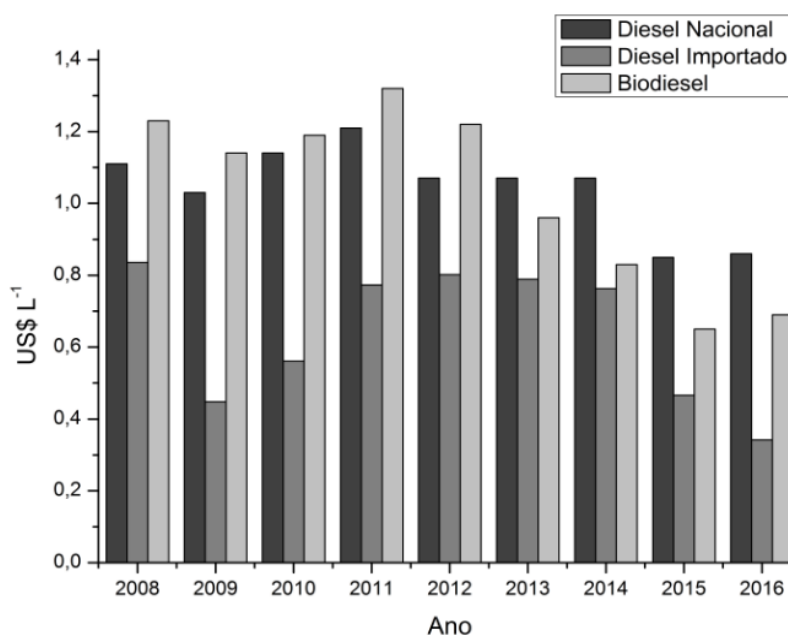
FIGURA 2: CUSTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL EM 2012



FONTE: MADDIKERI, PANDIT e GOGATE (2012).

No levantamento feito pela Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – ABIOVE (2016) (Figura 3) é possível comparar os preços do biodiesel, do óleo diesel nacional e do óleo diesel importado, entregues ao consumidor no Brasil desde 2008 até agosto de 2016 (ABIOVE, 2016).

FIGURA 3: PREÇO MÉDIO DO DIESEL NACIONAL, IMPORTADO E DO BIODIESEL



FONTE: ABIOVE (2016).

Nota-se que o custo do biodiesel atrelado, principalmente, ao tipo de matéria-prima empregada, ainda está muito elevado em relação ao diesel nacional e importado, necessitando, portanto, de novas tecnologias e pesquisas para reduzir significativamente seu custo, garantindo a qualidade do produto conforme legislação vigente.

2.2 ÓLEO VEGETAL

Os óleos vegetais e gorduras animais, assim denominados em função do estado físico que apresentam à temperatura ambiente (líquido e sólido, respectivamente), são também conhecidos como triacilgliceróis por serem formados a partir de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol, contendo quantidade significativa de oxigênio em sua estrutura (FACCINI, 2008).

Representativamente, a numeração que acompanha o nome do ácido graxo informa, respectivamente, o número de carbono da molécula e o número de

insaturações presentes. Na Tabela 1 podem ser vistos os principais ácidos graxos que compõem os materiais graxos de diferentes fontes.

TABELA 1: PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM ÓLEOS E GORDURAS.

Óleo ou gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Láurico 12:0	Mirístico 14:0	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Linolênico 18:3
Babaçu	44 – 45	15 – 16,5	5,8 – 8,5	2,5 – 5,5	12 – 16	1,4 – 2,8	-
Mamona	-	-	0,8 – 1,1	0,7 – 1	2 – 3,3	4,1 – 4,7	0,5 – 0,7
Coco	44 – 51	13 – 18,5	7,5 – 11	1 – 3	5 – 8,2	1 – 2,6	-
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Linhaça	-	-	6	4	13 – 37	5 – 23	26 – 58
Oliva	-	1,3	7 – 16	1,4 – 3,3	64 – 84	4 – 15	-
Dendê	-	0,6 – 2,4	32 – 45	4 – 6,3	38 – 53	6 – 12	-
Amendoim	-	0,5	6 – 14	3 – 6	42,3 – 61	13 – 33,5	-
Canola	-	1,5	1 – 4,7	1 – 3,5	13 – 38	9,5 – 22	1 – 10
Soja	-	-	2,3 – 11	2,4 – 6	23,5 – 31	49 – 51,5	2 – 10,5
Girassol	-	-	3,6 – 6,5	1,3 – 3	14 – 43	44 – 68	-
Sebo	-	3 – 6	25 – 37	14 – 29	1 – 2,5	1 – 2,5	-

FONTE: ROSSET (2011).

Os compostos insaturados podem apresentar isomeria na configuração *cis* ou *trans*. Na configuração *trans*, a molécula é mais linear e suas propriedades se aproximam daquelas dos ácidos graxos saturados. (CHRISTIE, 1989; SOUZA, MATSUSHITA e VISENTAINER, 1998)

As propriedades físicas e químicas do biodiesel proveniente de óleos e gorduras dependem, portanto, fundamentalmente, das características dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal. Tais características relevantes são a estrutura e tamanho da cadeia carbônica e o grau de insaturações. Uma análise prévia do óleo vegetal possibilita a obtenção de maior rendimento e melhor qualidade do produto. Ácidos graxos com maior número de insaturações tendem a apresentar menor ponto de fusão e maior fluidez (KNOTHE et al., 2006; MOTA, 2011).

Outros compostos, além dos triacilgliceróis, podem estar presentes naturalmente nos óleos vegetais mesmo em pequenas quantidades, como os ácidos graxos livres (AGL) decorrentes da extração do óleo, fosfolipídios, esteróis e tocoferóis (LÓPEZ et al., 2005; RINALDI et al., 2007). Estes são responsáveis por

alterar as características sensoriais dos óleos quando submetidos a condições impróprias de iluminação, aquecimento ou exposição ao ar (MATTIL et al., 1964; GUNSTONE, HARWOOD e PADLEY, 1994; RAMOS et al., 2003).

Para que um óleo vegetal possa servir como matéria-prima para biodiesel, deve-se levar em consideração ainda sua qualidade carburante por meio de análise de suas propriedades físicas e químicas (RAMOS et al., 2000; DIB, 2010) como a viscosidade, a volatilidade, a lubricidade, o ponto de névoa, o ponto de fulgor, o índice de cetano, o teor de enxofre e a estabilidade oxidativa.

Dependendo das condições destas características os óleos vegetais não devem ser utilizados diretamente nos motores ciclo Diesel em substituição ao combustível mineral, pois, como observado por Ryan, Dodge e Callahan (1984), isso levaria a uma combustão incompleta e entupimento pelo depósito de carbono nos filtros e nos sistemas injetores dos motores.

Como alternativa, o óleo vegetal pode ser submetido a diferentes processos com o objetivo de remover substâncias indesejáveis e melhorar seu desempenho como combustível, tais como o processo de microemulsão, de pirólise e de transesterificação, sendo este último o método mais utilizado atualmente. Tais processos englobam a degomagem, a neutralização, o branqueamento e a desodorização como etapas prévias de refinamento do óleo vegetal bruto (NAWAR, 1996).

2.2.1 Óleo residual de fritura

Além do uso de óleos vegetais virgens, a reutilização ou reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais tem conquistado um espaço cada vez maior na produção de biocombustíveis, principalmente em função da necessidade de se buscar soluções a curto ou médio prazo para os efeitos da degradação ambiental, decorrentes de atividades industriais e urbanas que vêm atingindo níveis cada vez mais preocupantes (COSTA, 2010).

Neste sentido, o aproveitamento de óleos vegetais residuais, provenientes do processo de fritura de alimentos, embora ainda pouco explorado em relação às demais matérias-primas tem se mostrado uma técnica bastante interessante para a síntese de biodiesel, uma vez que contribui tanto para a redução do custo de sua

produção quanto dos custos do tratamento deste resíduo e, principalmente, no sentido de diminuir seu descarte incorreto no meio ambiente (DIYA'UDDEEN, 2012).

De acordo com ANP (2016), é possível evidenciar um aumento no percentual de óleo residual de fritura (ORF) utilizado na fabricação de biodiesel no Brasil, em especial na região Sudeste, onde a geração deste resíduo é mais acentuada. Considerando o período de junho de 2014 a junho de 2016, os valores passaram de 1,72 % a 7,77 %. Nos últimos anos este aumento foi mais significativo, o que pode ser atribuído aos investimentos que vêm sendo realizados em pesquisa e tecnologia para o aproveitamento deste resíduo e que, agora, vem ganhando mais espaço no mercado nacional (ANP, 2016).

É importante citar que as características físicas e químicas do ORF estão intimamente associadas à presença de contaminantes como a água oriunda do processamento dos alimentos e AGL que influenciam diretamente a reação de transesterificação (DIYA'UDDEEN, 2012). A determinação do índice de acidez (IA) pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo, inclusive pela avaliação da quantidade de ácidos graxos residuais que ainda não sofreram oxidação (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

O aquecimento elevado (normalmente entre 160 a 200 °C) e repetido de óleos e gorduras durante o processo de fritura dos alimentos leva à formação de compostos maléficos ao organismo humano e animal, como destruidores de vitaminas, produtos oxidados, inibidores enzimáticos e agentes mutagênicos ou carcinogênicos. Isto se deve ao processo de degradação acelerada dos ácidos graxos pela elevada temperatura e pela exposição ao ar. Os efeitos sensoriais são nítidos, como o escurecimento, formação de espuma e fumaça e o mau cheiro devido à rancidez do produto (ARELLANO, 1993; PLANK, 1994; LIMA, 1997). Na Tabela 2 é possível observar as mudanças da composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja quando submetido ao processo convencional de fritura por diversas horas.

Sanibal e Filho (2006) verificaram que o processo de fritura continuado levou a uma diminuição na concentração dos ácidos graxos polinsaturados, com consequente aumento proporcional dos ácidos graxos saturados e aumento na formação de ácidos graxos de configuração trans.

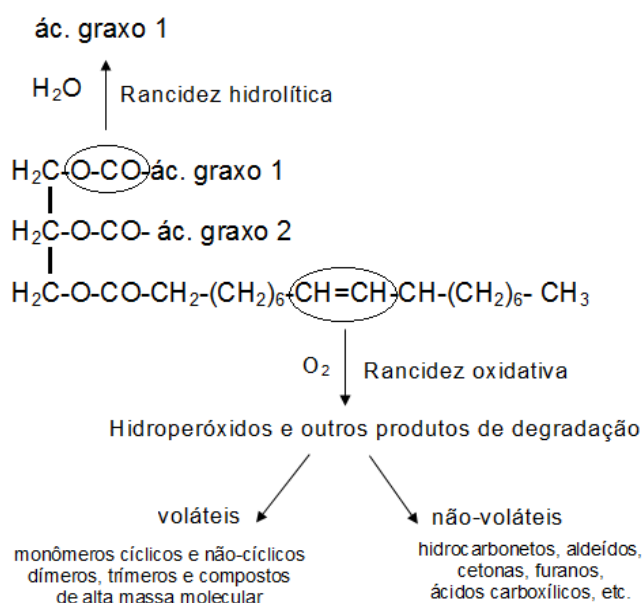
TABELA 2: COMPOSIÇÃO (%) DE ÁCIDOS GRAXOS NO ÓLEO DE SOJA APÓS PROCESSO DE FRITURA.

Tempo de fritura	0 h	10 h	20 h	30 h	40 h	50 h
Total saturados	15,2	17,4	18,9	21,0	22,6	23,3
Total monoinsaturados	22,7	23,9	24,7	25,9	27,0	26,6
Total poliinsaturados	59,9	52,9	46,6	40,5	35,5	32,6
Total monotrans	0,00	2,10	6,35	9,11	12,0	14,3
Total poli trans	2,10	3,26	3,08	3,11	2,97	2,85
Não identificados	0,007	0,220	0,270	0,370	0,240	0,400

FONTE: SANIBAL E FILHO (2006).

A degradação que ocorre nos óleos vegetais (Figura 4) pode ser do tipo oxidativa, quando é causada pela auto oxidação dos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados por oxigênio atmosférico, ou degradação hidrolítica, quando é proveniente da hidrólise da ligação éster por enzima lipase ou agente químico na presença de umidade, oriunda, normalmente, pelo contato com a água contida nos próprios alimentos durante o processo de fritura (RANCIDEZ OXIDATIVA, 2014; HELLIER, LADOMMATOS e YUSAF, 2015).

FIGURA 4: RANCIDEZ EM ÓLEOS OU GORDURAS USADOS NO PROCESSO DE FRITURA



FONTE: PLANK e LORBEER (1994).

Na degradação hidrolítica, com presença de água livre, a estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras é alterada. Estudos apontam que valores de atividade de água (a_w) entre 0,2 e 0,3 proporcionam uma velocidade de oxidação mais baixa. Quando os valores são inferiores aos citados, ocorre a formação de canais no interior do material graxo em função da eliminação de água, pelos quais acontece a migração facilitada do oxigênio. Em contrapartida, quando os valores de atividade de água são maiores, ocorre uma maior movimentação de metais de transição (pró-oxidantes) através da água, favorecendo assim as reações de oxidação enzimática (SHERWIN, 1978; SIMS e FIORITI, 1980; HAMILTON et al., 1983; BERSET e CUVELIER, 1996).

Já as degradações oxidativas são divididas em fotoxidação, autooxidação ou oxidação enzimática. No primeiro caso, na presença de radiação ultravioleta e de sensibilizadores, como a clorofila e a mioglobina, há uma grande facilidade de ocorrer reações fotoxidativas, envolvendo oxigênio singlete (uma molécula altamente reativa por apresentar dois elétrons emparelhados em um mesmo orbital ou em orbitais diferentes) como intermediário da reação, que ocorre via radicais livres. Dela, resultam hidroperóxidos cuja degradação posterior origina aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (HAMILTON et al., 1983; BERSET e CUVELIER, 1996; JADHAV et al., 1996).

Por outro lado, a autooxidação ocorre dinamicamente com o decorrer do tempo. Trata-se de uma reação espontânea do oxigênio atmosférico com os lipídios; é o processo mais comum que leva à deterioração oxidativa. São reações radiculares complexas que podem se propagar independentemente da presença de catalisador, formando epóxidos, compostos voláteis e não voláteis (HAMILTON et al., 1983; LADIKOS e LOUGOVOIS, 1990; CASTERA-ROSSIGNOL, 1994; BERSET e CUVELIER, 1996; COUPLAND e MCCLEMENTS, 1996). Por fim, nas oxidações enzimáticas, a enzima lipoxigenase atua sobre os ácidos graxos poli-insaturados, como o linoleico e linolênico, favorecendo a adição do oxigênio na cadeia hidrocarbonada poli-insaturada, formando peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, capazes de participar de reações degradativas, parecidas com aquelas que ocorrem na autooxidação (HAMILTON et al., 1983; HALLIWELL et al., 1995). Na Tabela 3 resume-se a formação dos compostos de acordo com os diferentes fatores que influenciam a degradação dos ácidos graxos.

TABELA 3: ALTERAÇÕES QUÍMICAS EM ÓLEO VEGETAL DURANTE O PROCESSO DE FRITURA

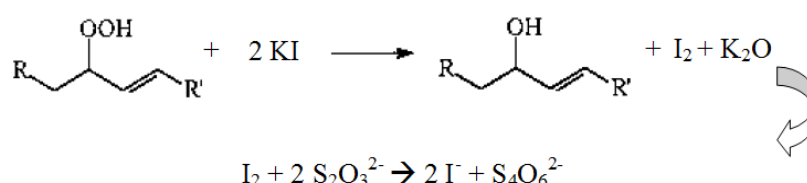
Alterações	Fatores	Compostos Resultantes
Hidrólise	Água	Ácidos graxos livres Monoacilgliceróis; Diacilgliceróis
Oxidação e polimerização oxidativa	Oxigênio	Monômeros de triacilgliceróis oxidados Dímeros e oligômeros de triacilgliceróis oxidados Compostos voláteis (aldeídos, cetonas, alcoóis, hidrocarbonetos, etc.)
Polimerização térmica e degradação	Temperatura	Monômeros cíclicos de triacilgliceróis Dímeros cíclicos de triacilgliceróis Dímero não polar e oligoméricos de triacilgliceróis

FONTE: JURAC e ZLATAR (2013).

Para avaliar a rancidez oxidativa, normalmente realiza-se a análise do Índice de Peróxido (IP), a qual indica a diferença entre a formação e a decomposição dos peróxidos, sendo expresso em miliequivalente grama de peróxido por quilograma de matéria-graxa. Este índice pode ser determinado por dois métodos distintos:

i) Método Iodométrico de Lea: mede a quantidade de iodo produzido na decomposição do iodeto de potássio pelos peróxidos, conforme Figura 5.

FIGURA 5: REAÇÃO DE DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDOS



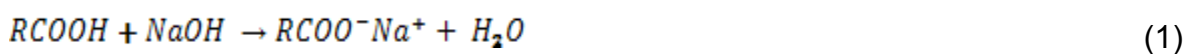
FONTE: BERSSET (1996).

Para esta determinação, adiciona-se iodeto de potássio em excesso ao óleo vegetal residual. O peróxido presente no óleo oxida o iodeto a iodo elementar que, por sua vez, se liga ao amido formando um complexo de cor azulada, escura. Quando esta solução é titulada com o tiossulfato de sódio, este é oxidado a tetrationato de sódio e o iodo é reduzido a íons iodeto, resultando na perda da cor azulada.

Desta forma, a quantidade de peróxido na amostra é proporcional à quantidade de tiosulfato de sódio consumida. É importante considerar que alguns fatores podem levar a erros de interpretação do índice de peróxido. Como a solução de iodeto de potássio é saturada, uma parte do iodo libertado pode se fixar às duplas ligações dos ácidos graxos, induzindo a um valor menor que o real. Além disso, o oxigênio presente no meio pode levar à liberação de iodo e, novamente, originar um valor errôneo de índice de peróxido, agora por excesso. Quando a quantidade de peróxidos é baixa (0,06 a 20 meq.kg⁻¹) a determinação de sua quantidade torna-se mais difícil. Assim, outros métodos de análise são recomendados, como a potenciometria (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999; MELO, 2010; VOLUMETRIA DE OXIRREDUÇÃO, 2016).

ii) Método colorimétrico: neste método, os peróxidos presentes no óleo vegetal oxidam o Fe²⁺ a Fe³⁺ adicionados à solução na forma de cloreto ou tiocianato férrico. Esta redução gera uma alteração da coloração do sistema, a qual é medida por colorimetria ($\lambda = 500$ nm). (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999). O íon ferro (II) é um dos poucos titulantes redutores que pode ser manuseado sem precauções especiais para excluir o oxigênio atmosférico. Nas titulações, sofre oxidação passando a ferro (III) (VOLUMETRIA DE OXIRREDUÇÃO, 2016).

Já a rancidez hidrolítica, ou seja, a deterioração do material em função da presença de água pode ser avaliada pelos ácidos graxos livres da amostra, realizando-se a análise de índice de acidez. Trata-se de uma análise de volumetria ácido-base envolvendo a neutralização de ácidos graxos livres remanescentes por uma solução básica padrão de hidróxido de potássio. Assim, o IA é definido como sendo a quantidade (em mg) de KOH necessária para neutralizar 1 g de amostra do óleo (Equação 1). Um processo de decomposição do óleo normalmente altera a concentração dos íons hidrogênio, sendo acelerada por aquecimento e pela luz. A rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (IAL, 2008; DOCIÊ ÓLEOS, 2014).



Em termos de legislação, a Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 (ANVISA, 2005) aprova o Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras animais e creme vegetal, determinando o valor de 0,6 mg KOH/g como limite

máximo de acidez permitido para estes alimentos. No que se refere ao biodiesel, a acidez máxima permitida pelo Regulamento Técnico nº 3/2014 constante na Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014 é de 0,5 mg KOH/g.

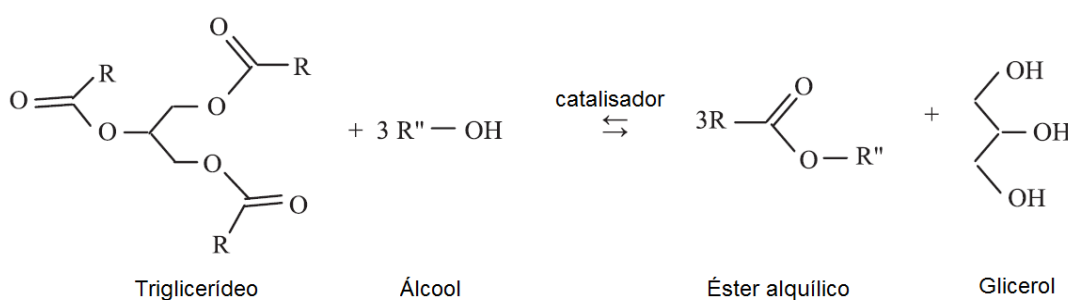
2.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Dentre os diferentes métodos de produção de biodiesel, o principal deles é aquele envolvendo uma reação de transesterificação, especificamente por meio de catálise básica homogênea (com hidróxido de sódio ou de potássio), pois esta ocorre mais rapidamente mesmo à temperatura ambiente, apresenta maior rendimento quando comparada à catálise ácida e, ainda, é mais viável economicamente (SUAREZ, 2007; MILINSK, 2007).

Além disso, os catalisadores básicos tradicionais são mais utilizados nas indústrias de biodiesel por serem menos agressivos aos equipamentos do processo e por apresentarem uma atividade até 4.000 vezes maior do que aquela verificada para os ácidos minerais (FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984).

Neste método, um éster de ácido graxo (triglicerídeo), principal constituinte dos óleos vegetais, reage com o álcool de cadeia curta (normalmente etílico ou metílico) formando uma mistura de monoésteres alquílicos e glicerol (Figura 6).

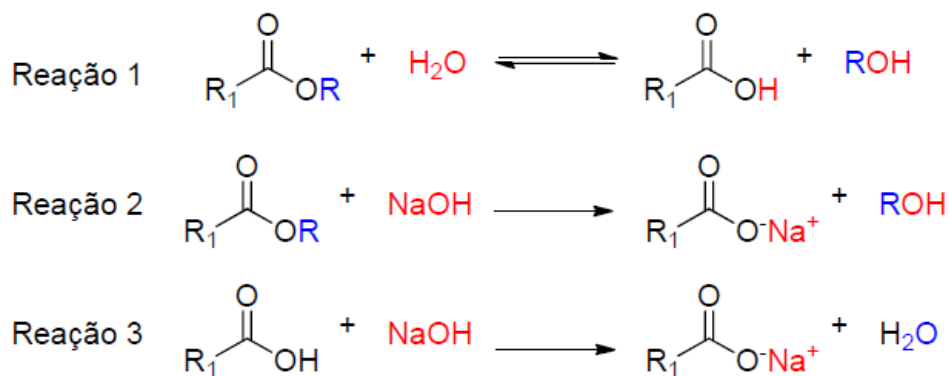
FIGURA 6: TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS



FONTE: SAJJADI; RAMAN e ARANDIYAN (2016)

Contudo, uma desvantagem deste processo é a presença de água, proveniente do óleo, e de AGL, pois estes aumentam a acidez do meio e favorecem reações secundárias (Figura 7) irreversíveis como a formação de sabão conduzida tanto pela neutralização dos AGL como pela hidrólise dos ésteres obtidos (SOLOMONS e FRYHLE, 2002; MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

FIGURA 7: REAÇÕES SECUNDÁRIAS DE ÉSTERES EM MEIO BÁSICO.



(1) Hidrólise, (2) Saponificação (3) Neutralização

FONTE: SCHUCHARDT, SERCHELLI e VARGAS (1998)

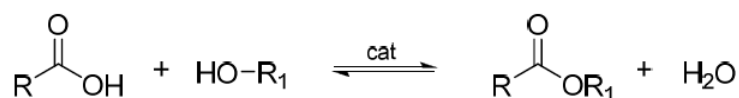
Estas reações secundárias indesejáveis consomem o catalisador, retardam a reação e prejudicam a separação dos produtos. Para que a transesterificação apresente bom rendimento é fundamental que os reagentes estejam livres de umidade e que a matéria-prima não contenha mais do que 3 % de AGL, embora Freedman e Pryde (1982), Liu (1994), Mittelbach et al. (1999) e Canakci e Van Gerpen (2001) tenham afirmado que a transesterificação não é viável quando o teor de AGL no óleo for mais do que 1 a 2 %. Mais limitadamente, trabalhos de Feuge et al. (1945), Clark et al. (1984, apud OLIVEIRA et al. 2015) e Nye e Southwell (1984) afirmaram que este valor não deve ser maior que 0,5 % (SCHUCHARDT, SERCHELLI, VARGAS, 1998; MACLEOD 2007; BANERJEE et al., 2011).

Embora os íons metóxido (quando se utiliza metanol) e hidróxido possibilitem a ocorrência simultânea de ambas as reações, transesterificação e saponificação, a primeira ocorre com maior rapidez, possibilitando a obtenção do produto mais rapidamente. Para isso, normalmente se utiliza um excesso de álcool ou diretamente o metóxido de sódio para inibir a formação de sabões e aumentar o rendimento da reação desejada (GLASS, 1971; GUTNIKOV, 1995; BOOCOOCK et al., 1996).

Uma reação de esterificação dos ácidos graxos livres também pode ser utilizada como uma etapa de pré-tratamento para a transesterificação quando seus teores forem elevados, com o objetivo de diminuir o índice de acidez, principal entrave da reação. Neste caso, utilizam-se alcoóis de cadeia curta para reagirem

com os AGL convertendo-os em ésteres e eliminando o problema da saponificação (FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984), conforme Figura 8.

FIGURA 8: REAÇÃO GERAL DE ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO LIVRE



FONTE: FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS (1984)

O biodiesel, mistura de ésteres obtida, deve atender aos parâmetros físico-químicos da legislação nacional, descritos no Regulamento Técnico ANP n° 03/2014 (Tabela 4) que trata das especificações do biodiesel (ANP, 2014).

TABELA 4: REGULAMENTO TÉCNICO ANP N° 03/2014

(continua)

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg m ⁻³	850 – 900	7148	1298	3675
			14065	4052	12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,0 – 6,0	10441	445	3104
Teor de água, máx.	mg kg ⁻¹	200,0	-	6304	12937
Contaminação total, máx.	mg kg ⁻¹	24	15995	-	12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	3987
Enxofre total, máx.	mg kg ⁻¹	10	15867	5453	20846
					20884
Sódio + Potássio, máx.	mg kg ⁻¹	5	15554;15555	-	14108;14109
			15553;15556		14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg kg ⁻¹	5	15553	4951	14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg kg ⁻¹	10	15553	130	14107 16294
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1	14359	613	2106
				6890	

TABELA 4: REGULAMENTO TÉCNICO ANP N° 03/2014

(conclusão)

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM	EN/ISO
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C		14747	664	116
Índice de acidez, máx.	mg KOH g ⁻¹	0,50	14448	6584-	14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771		14105
			15908		14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	14105
			15908		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,70	15342	6584	14105
			15344		
			15908		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342	6584	14105
			15344		
			15908		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342	6584	14105
			15344		
			15908		
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	14110
Índice de iodo	g 100 g ⁻¹	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	-	-	14112
					15751

LII – Límpido e isento de impurezas.

As notas completas constam no documento original.

Fonte: adaptado de ANP (2014).

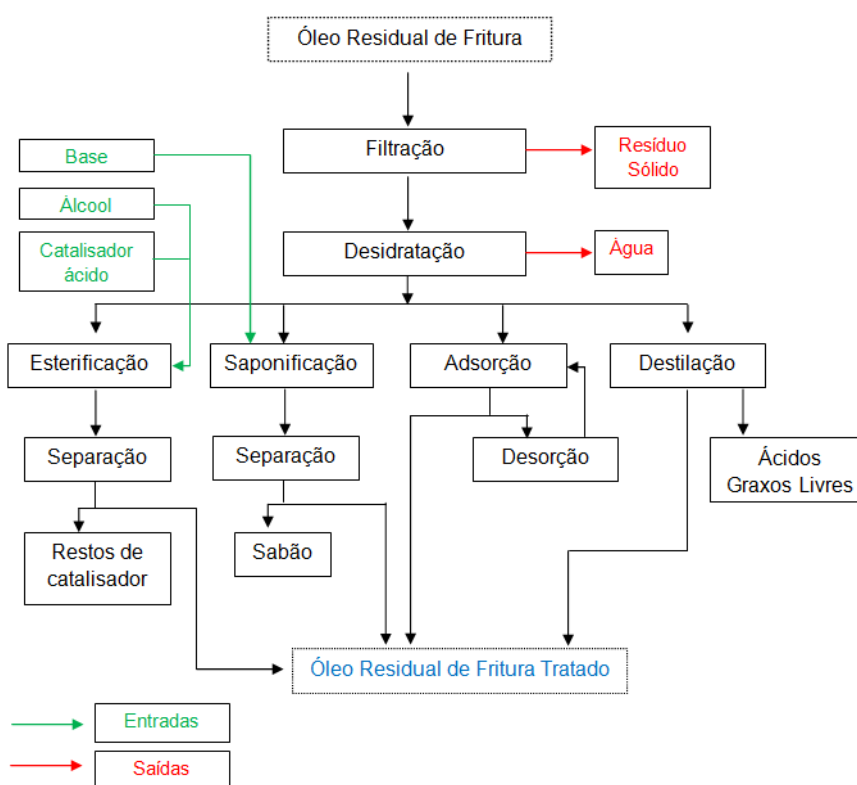
Dentre os diversos parâmetros abordados pelo regulamento, neste trabalho destaca-se o índice de acidez, cujo valor máximo permitido é de 0,50 mg KOH g⁻¹. Assim, realizou-se um breve levantamento dos diferentes tipos de tratamento utilizados para a redução da acidez, especificamente do óleo vegetal residual de fritura, matéria-prima escolhida para análise neste projeto.

2.4 TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

Em função das impurezas provenientes do processamento de fritura dos alimentos, níveis de umidade e de acidez no óleo residual de fritura destinado à produção de biodiesel, torna-se necessário um tratamento prévio desta matéria-

prima, com o objetivo de se obter melhores rendimentos da reação e melhor qualidade do produto, agindo fisicamente na remoção de quaisquer sólidos suspensos contaminantes e, quimicamente, desacidificando o meio. Os diferentes métodos para tratamento incluem esterificação, cristalização, adsorção e destilação, principalmente (Figura 9) (BERRIOS e SKELTON, 2008; AQUINO, 2009; MADDIKERI, PANDIT e GOGATE, 2012).

FIGURA 9: TÉCNICAS DE PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA



FONTE: Adaptado de MADDIKERI, PANDIT e GOGATE, (2012).

Técnicas como a esterificação ácida com metanol e ácido sulfúrico, esterificação com resinas de troca iônica, neutralização com álcalis seguida de separação de sabão por decantação e extração com líquidos polares juntamente com esterificação ácida e destilação de AGL podem ser usadas para redução do alto teor de AGL no óleo. Para eliminar o teor de água, uma amostra da ORF pode ser aquecida à temperatura superior a 100 °C. Alternativamente, a destilação a vácuo (0,05 bar) pode ser utilizada em escala industrial. Além disso, os sólidos em suspensão, os fosfolípidios e outras impurezas podem ser lavados com água quente ou removidos por centrifugação e filtragem simples (YAAKOB et al., 2013).

Deng et. al (2011) realizaram um pré-tratamento do óleo vegetal residual de fritura aplicando esterificação com ácido sulfúrico concentrado como catalisador. Após a reação, o óleo foi lavado com cloreto de sódio e em seguida seco com sulfato de sódio anidro. Depois do pré-tratamento, a acidez do óleo pré-tratado foi reduzido para $0,70 \text{ mg KOH g}^{-1}$, cuja acidez inicial era de $10,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

Cai et al. (2015), produziram biodiesel em duas etapas a partir de óleo residual de fritura via reciclagem do glicerol bruto esterificado utilizando catalisador alcalino na reação de transesterificação. As impurezas e água contaminada do óleo foram removidas por filtração simples após decantação do mesmo. O valor inicial de acidez do óleo era de $124,9 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Os ésteres metílicos obtidos apresentaram apenas $0,6 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

Ullah, Bustam e Man (2015) utilizaram três diferentes líquidos iônicos ácidos como catalisadores na transesterificação do óleo vegetal residual de fritura para a produção de biodiesel. A preparação deste óleo consistiu em pré-aquecê-lo em forno para eliminar possíveis traços de umidade e então procederam à esterificação para eliminação dos AGL. A acidez inicial do óleo era de $4,03 \text{ mg KOH g}^{-1}$ e ao final, obtiveram biodiesel com $0,41 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

Cvengros e Cvengrova (2004) utilizaram uma sequência de métodos de pré-tratamento para reduzir os ácidos graxos livres, água e teor de polímero do óleo residual de fritura antes da realização de uma transesterificação. A acidez foi removida na forma de sabões por reação de neutralização, com KOH como catalisador, a 65°C durante 90 min. O teor de polímeros foi tratado com carvão ativado e removido por adsorção.

Dalai et al. (2007) produziram biodiesel por transesterificação de óleo residual de fritura utilizando a centrifugação para remoção das partículas sólidas e a secagem com sílica gel para remoção da água presente no óleo, como etapas de pré-tratamento. O valor inicial da acidez era de 11 mg KOH g^{-1} . O produto obtido apresentou acidez de $0,8 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

O processo de adsorção vem conquistando espaço e importância nas etapas de purificação do óleo, em virtude de sua eficiência e baixo custo energético, onde são utilizados diversos tipos de adsorventes sintéticos como silicato de magnésio, silicatos de alumínio, de cálcio e de sódio, carvão ativado, fosfato de magnésio, hidróxidos metálicos, sílica gel, óxidos metálicos, argilas, carbonatos, resinas de

troca iônica e outros, para a remoção de impurezas (MAHAJAN, KONAR e BOOCOOCK, 2007).

Corro et. al (2010) utilizaram óleo residual de fritura como fonte graxa para a produção de biodiesel. Realizaram a esterificação deste material que continha um valor de acidez de $13,8 \text{ mg KOH g}^{-1}$ e o trataram com restos de ossos de animais calcinados, que atuaram como adsorvente básico para a remoção da acidez do óleo. Em seguida, realizaram a transesterificação alcalina. Os resultados de acidez o biodiesel produzido chegaram a $0,82 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

Os efeitos do pré-tratamento de óleo residual de fritura no rendimento do éster por cromatografia em coluna foram estudados por Ki-teak e Foglia (2002). O óleo contendo 10,6 % de ácidos graxos livres e 0,2 % de água foi purificado por passagem através do adsorvente óxido de alumínio na concentração de 50 %. Os conteúdos de ácidos graxos livres e de água diminuíram para 0,23 % e 0,02 % em peso, respectivamente. Observaram ainda que houve uma melhor conversão do biodiesel após o tratamento do óleo residual, passando de 25 % para 96 % após 24 h de reação.

Recentemente, vários materiais orgânicos considerados resíduos do setor agrícola de culturas diversas como soja, milho, trigo ou cana-de-açúcar, têm sido testados e reconhecidos como adsorventes para o processo de purificação do óleo residual de fritura e também do biodiesel (AQUINO, 2009; MANIQUE et al., 2012; COSTA, 2010).

Sneha e Mahesh (2015) produziram biodiesel a partir de óleo vegetal residual utilizando como catalisador CaO impregnada com KBr. O pré-tratamento do óleo foi necessário para remover o teor de ácidos graxos livres em excesso, no qual 0,5 g de carvão ativado foram adicionados a 100 mL de óleo e mantidos num agitador rotativo a 150 rpm durante 30 minutos sob temperatura ambiente (30°C). Em seguida, o óleo foi filtrado e utilizado para a produção de biodiesel. O valor inicial da acidez do óleo era de $2.34 \text{ mg KOH g}^{-1}$ e, embora não tenham analisado a acidez do biodiesel produzido, relataram que o processo foi satisfatório.

Talebian-Kiakalaieh, Amin e Mazaheri (2013) utilizaram uma mistura de argila bentonita e silicato de magnésio como adsorventes para melhorar a cor e a viscosidade do óleo de girassol residual utilizado em frituras de batatas. Os resultados foram positivos, proporcionando clareamento da cor e diminuição da viscosidade do óleo.

Os adsorventes oriundos da biomassa também têm sido aplicados na etapa de purificação do biodiesel, em substituição aos métodos convencionais de purificação, em especial a lavagem com água, que gera o problema da formação de emulsão com os ácidos graxos e ésteres presentes, além de uma grande quantidade de resíduo contaminante (MANIQUE et al., 2012).

Os resíduos agroindustriais são constituídos principalmente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina. Essas macromoléculas apresentam grupos funcionais como tiol (-SH), sulfato (-OSO₃H), carbonila (C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂), hidroxil (-OH), fosfato (-OPO₃H₂) e outros. Esses grupos funcionais são apontados como os principais sítios ativos para adsorção química (DEMIRBAS, 2008 e SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008).

2.4.1 Adsorventes

Os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos que possuem estrutura microcristalina, contendo poros em sua superfície interna que estejam acessíveis para receber e acomodar certos tipos de adsorvato (matéria a ser adsorvida).

De modo geral, a qualidade do processo de adsorção está diretamente ligada ao tipo de adsorvente utilizado. Sua escolha deve garantir que o material apresente, dentre outras características, boa seletividade, alta área superficial interna e resistência mecânica, aliados a um baixo custo de obtenção e capacidade de reutilização ou reaproveitamento.

2.4.1.1 Carvão ativado comercial

Os carvões ativados são considerados os adsorventes mais antigos aplicados industrialmente em diversas finalidades. São largamente usados no tratamento de efluentes industriais e de água residencial em função da capacidade que sua superfície possui de reduzir o cloro (Cl₂) presente na água a cloreto (Cl⁻). Sua utilização no tratamento de poluentes atmosféricos e adsorção de compostos orgânicos e metais pesados também é de grande interesse industrial (ROOP; JEAN-BAPTISTE e FRITZ, 1988).

O termo carvão ativado abrange diversos materiais carbonosos amorfos como matéria-prima, com uma elevada área superficial intraparticular e alta

porosidade. Assim, suas propriedades estão intrinsecamente relacionadas a estas características, além do tipo de desenvolvimento da estrutura e tamanho destes poros que dependem, por sua vez, da maneira pela qual o material foi ativado (HAYASHI et al., 2000; TANCREDI et al., 2004; LEGROURI et al., 2005; ISMADJI et al., 2005).

Uma estrutura geral do carvão ativado indica uma base grafitica na qual os vértices e as bordas podem acomodar elementos químicos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio que se apresentam como grupos funcionais de superfície. Esses grupos também influenciam as propriedades de adsorção. Pode-se dizer que sua estrutura consiste em microcristalitos de grafite elementar, empilhados em conjunto numa orientação aleatória e são estes espaços entre os cristais que formam os microporos. A distribuição real e o volume de poros total associado a cada tipo de tamanhos de poros são, contudo, sensíveis às condições da pirólise e dos procedimentos de ativação iniciais (RUTHVEN, 1984; HAYASHI et al., 2000; TANCREDI et al., 2004; LEGROURI et al., 2005; ISMADJI et al., 2005).

De modo bastante amplo, quaisquer materiais compostos por elevado teor de carbono podem ser transformados em carvão ativado. Cita-se como precursores do carvão ativado as madeiras, hulha, casca de coco, rejeitos agrícolas, ossos de animais, serragem, algas, turfa, casca de babaçu, caroço de frutas, carvões minerais, resíduos de petróleo, dentre outros materiais carbonáceos. Para escolher o material a ser utilizado é preciso considerar sua pureza, seu custo, e principalmente o seu potencial para ativação (SOLUM et al., 1995; OLIVARES-MARÍN et al., 2006).

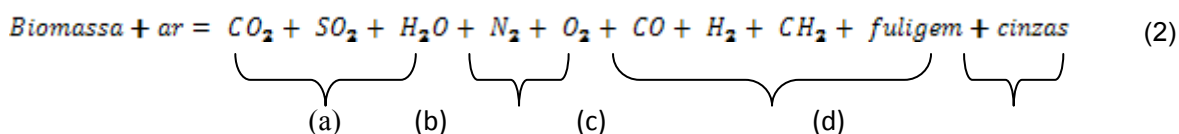
2.4.1.1.1 Processo de ativação do carvão

Mesmo em sua forma natural, a maioria dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com uma área superficial que pode variar entre 10 e 15 m² g⁻¹. No decorrer dos processos de ativação, esta área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Ao final, o carvão pode apresentar área superficial de até 2.000 m² g⁻¹ (CLAUDINO e MINOZZO, 2000).

A primeira etapa de uma ativação consiste na carbonização (pirólise) do material de origem, à temperatura, normalmente, superior a 800 °C e atmosfera inerte. Nessa etapa, toda a parte não carbonada do material é decomposta. Trata-se

de elementos como o oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre que são eliminados na forma de compostos voláteis e gases leves (CO , CO_2 , CH_4 , H_2O). A taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste, o tempo de patamar da temperatura final, a natureza e estado físico da matéria utilizada, são fatores determinantes para a qualidade e rendimento do produto (BOKROS, 1969; GIRGIS e HENDAWY, 2002; CLAUDINO, 2003; EL-SHEIKH, 2004; EL-HENDAWI et al., 2003 2008; TAY; SUAT e KARAGÖZ, 2009).

Resumidamente, a reação de combustão de uma biomassa com o ar pode ser representada de acordo com a Equação 2, onde (a) representa a oxidação completa (como o conteúdo de enxofre da biomassa é sempre muito baixo, a porcentagem de SO_2 é quase desprezível); (b) representa o ar em excesso, contendo eventualmente umidade tanto do combustível como do ar; (c) produtos gasosos e sólidos devidos à combustão incompleta, e (d), referente à fração mineral não combustível da biomassa (NOGUEIRA e LORA, 2003).



Com a estrutura de poros ainda não bem desenvolvida, o material carbonizado deve, então, ser submetido a processos de ativação propriamente ditos, ou seja, às reações secundárias que visam o aumento da área superficial, que são:

i) Físico, onde o carvão pode ser ativado por meio da gaseificação parcial por um agente oxidante forte, como o N_2 , CO e/ou moderado, como vapor de H_2O ou CO_2 ou ambos misturados. Em função do menor tamanho das moléculas de água em relação às dos gases, o acesso aos microporos torna-se mais facilitado, ocorrendo mais rapidamente. Os carbonos desorganizados e mais insaturados presentes no carvão reagem imediatamente com estes gases, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes posteriores e eliminando-os como monóxido de carbono. A formação da porosidade depende do modo como ocorre a remoção de carbono por meio da formação de sítios ativos. Quanto mais tempo de ativação, maior será o volume dos poros (WIGMANS, 1989; ALVES, 2012).

Assim, o uso de vapor é preferível, neste caso. Como o vapor de água penetra nos microporos, seu volume aumenta e, por consequência, aumenta toda a

área superficial do carvão. Este processo ocorre em temperaturas superiores à da pirólise, chegando a 1000 °C. Os agentes ativadores agem na molécula oxidando o material carbonáceo do interior da molécula gerando e desobstruindo poros e formando, portanto, a vasta estrutura de poros. Neste processo retiram-se compostos como o alcatrão, creosotos, nafta e qualquer outro que esteja obstruindo os poros (GUO e LUA, 1999; NASRIN et al., 2000; GIRGIS e HENDAWY, 2002; CLAUDINO, 2003; EL-SHEIKH, 2004; EL-HENDAWI et al., 2003; TAY; SUAT e KARAGÖZ, 2009; DEMIRAL et al., 2011).

O oxigênio atmosférico também pode propiciar estas reações em temperaturas abaixo de 400 °C, resultando na quimissorção do O₂ e formando carbonos superficiais oxigenados. Em temperaturas acima de 400 °C os componentes da superfície se decompõem e ocorre a gaseificação do carvão (BANSAL & GOYAL, 2005).

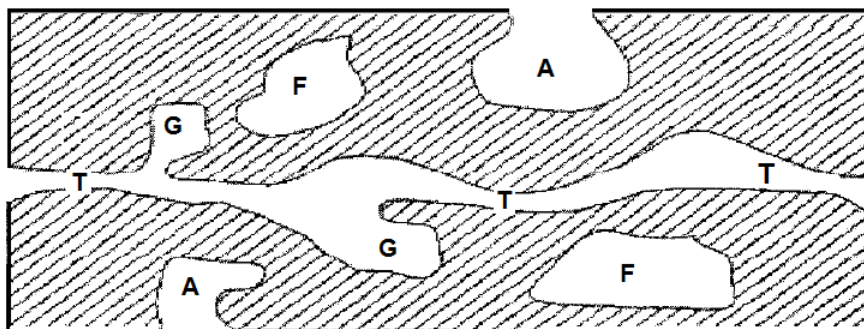
Essas reações ocorrem geralmente na superfície externa, formando pouco ou nenhum microporo. Isso justifica o fato do oxigênio não ser muito utilizado como agente ativante. Em seu lugar, dá-se preferência ao CO₂ e H₂O por serem mais fáceis de manipular e se obter maior controle do processo (ALVES, 2012).

ii) Químico, onde o material precursor pode ser ativado por impregnação de substâncias químicas, mesmo antes da pirólise, como ácidos, bases ou mesmo um sal. Neste caso, normalmente se utiliza o ácido fosfórico, hidróxido de potássio e o cloreto de zinco. São agentes de desidratação que retardam o processo de formação de alcatrões que ocorre durante a pirólise. A ativação ocorre a temperaturas mais amenas, em torno de 400 ou 600 °C, sob fluxo de gás nitrogênio para evitar a queima completa do material. Após a ativação, tanto estes agentes ativadores como seus produtos formados são removidos por lavagem com água ou com solução ácido-base e, finalmente, secagem em estufa para eliminação da umidade, deixando os poros livres (GUO e LUA, 1999; NASRIN et al., 2000; GÜRSES et al., 2005; PEREIRA et al., 2008; DEMIRAL et al., 2011).

A desorganização das paredes irregulares formadas pelos átomos de carbono ordenados em hexágonos regulares e também os espaços (fendas ou poros) que se formam durante a pirólise do material de origem é o que regem a porosidade do carvão ativado. E este fator é fundamental para o desempenho do carvão (GREGG e SING, 1982). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) determina

uma classificação quanto a estas fendas formadas em sólidos porosos que podem ou não fazer comunicação com a parte externa do material, conforme Figura 10 (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2006).

FIGURA 10: TIPOS DE POROS EM ADSORVENTES SÓLIDOS



Transporte (T), Aberto (A), Fechado (F) e tipo Gaiola (G).

FONTE: GREGG e SING (1982)

Os carvões ativados produzidos podem ainda ser classificados em três tipos, de acordo com o tamanho e a forma dos poros: granular, fibroso ou pó. Cada um destes é destinado a uma aplicação específica. Seus poros podem apresentar tamanhos variados, podendo se encaixar em ambos os grupos de classificação dada também pela IUPAC, onde se tem:

- Microporos, com diâmetro menor que 20 Å (2 nm), cuja função é contribuir com a maior parte da área superficial do adsorvente, que possibilita uma elevada adsorção de moléculas pequenas, como gases e solventes comuns;
- Mesoporos, com diâmetro entre 20 Å (2 nm) e 500 Å (50 nm), são fundamentais para a adsorção de moléculas grandes (ex. corantes) e fornecem a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos;
- Macroporos, com diâmetro maior que 500 Å (50 nm), considerados sem grande importância para a adsorção, servindo principalmente como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Normalmente, uma porção do carvão pode apresentar poros de diferentes tamanhos, dependendo do material precursor e do tipo de tratamento envolvido (GREGG e SING, 1982; IUPAC, 1997).

2.4.1.1.2 Características físico-químicas do carvão ativado

Um fato bastante importante a ser considerado nos carvões ativados é a presença de heteroátomos em sua superfície, como oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênios. Eles podem ser oriundos da própria matéria-prima ou da carbonização incompleta ou mesmo dos processos subsequentes, e são responsáveis pela adsorção de elementos catiônicos (FERNANDES, 2005; SCHENEIDER, 2008).

Propriedades como molhabilidade, acidez, polaridade e reatividade química são normalmente decorrentes da presença de grupos C-O na superfície do carvão. A característica ácida do carvão é dada por grupamentos como carboxilas, lactonas e fenóis. Já o caráter básico provém geralmente de grupos como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas (ALVES, 2012).

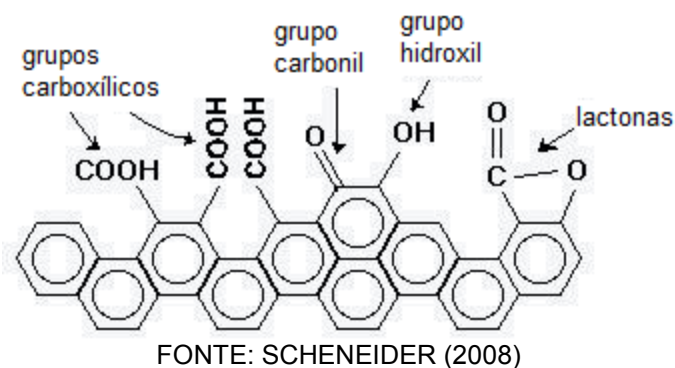
Por meio de diferentes técnicas analíticas como dessorção da camada de óxido, neutralização com bases, potenciometria, titulações termométricas e radiométricas, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia fotoeletrônica de raios X tem sido possível caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões. Verifica-se na Figura 11 que na base da estrutura há átomos de carbonos insaturados com grandes concentrações de pares de elétrons exercendo um forte papel na quimissorção dos átomos de oxigênio que influenciam na superfície química do carvão, sendo adsorvidos física ou quimicamente (FERNANDES, 2005; SCHENEIDER, 2008).

Outro parâmetro a ser observado no uso do carvão ativado é o potencial hidrogeniônico (pH). Os grupos formados pelo oxigênio e o teor de cinzas do carvão são responsáveis pela variação do seu valor. Devido à presença simultânea de grupamentos ácidos e básicos, sua superfície apresenta, na maioria das vezes, caráter anfótero e, assim, suas propriedades de superfície podem ser influenciadas pelo pH da fase líquida no processo de adsorção (JAGUARIBE, et al., 2005).

Em relação às cinzas, que também podem estar presentes na superfície dos carvões, são resíduos minerais remanescentes após o processo de pirólise. Seu conteúdo e quantidade sempre dependerão do material de origem, entretanto, os principais minerais encontrados são fósforo, magnésio, silício e cálcio. É fundamental conhecer o teor de cinzas do carvão, pois, dependendo do solvente usado na adsorção de soluções, parte das cinzas podem ser extraídas e contaminar

a solução alterando seu pH para valores baixos (CECCHI, 2003; KIKUCHI et al., 2006; MANGUEIRA, 2014).

FIGURA 11: GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES EM CARVÕES



2.4.1.2 Sabugo de milho

O milho é um dos cereais básicos para a nutrição humana e animal que se adapta facilmente a diversos tipos de clima ou solo, podendo, contudo, apresentar maior ou menor produtividade dependendo das condições do cultivo. A incorporação de novas tecnologias, com melhores maquinários e o desenvolvimento de pesquisas foram responsáveis por impulsionar a produtividade agrícola, o que contribuiu para o Brasil alcançar patamares elevados, entre os principais produtores do mundo, destinando a maior parte da produção do grão às indústrias de rações para animais (IPEA, 2015).

Segundo dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (Mdic), em 2012, o Brasil exportou 19,77 milhões de toneladas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, que exportaram 20,96 milhões de toneladas de milho. Para a safra de 2016/2017, a estimativa é de que a soja e o milho alcancem juntos, 90 % de toda a produção nacional. Especificamente no caso do milho, espera-se que permaneça em patamares acima de 80 milhões de toneladas distribuídos entre a primeira e a segunda safra (IPEA, 2015; CONAB 2016).

Além da ração animal, o milho é também transformado em óleo, farinha, amido, margarina, xarope de glicose e flocos para cereais matinais. No Brasil, apenas 5 % do milho produzido é destinado ao consumo humano (IPEA, 2012).

Já os resíduos do processamento do milho, estes totalizaram em 2011 cerca de 60 % da produção. Trata-se do sabugo, do colmo, da folha e da palha. Estes três últimos são, normalmente, recomendados para cobertura do solo e confecção de feno e adubo. A palha também tem sido destinada para o artesanato e confecção de embalagens de alimentos. Já o sabugo do milho é aproveitado nas caldeiras industriais ou nos secadores dos armazéns de grãos para a geração de energia térmica e secagem dos grãos no recebimento, não representando um problema ambiental. Também tem sido utilizado na geração de calor para a fabricação de cerâmicas e tijolos, em substituição ao carvão mineral. Suas cinzas ou carvão gerados podem ser utilizados na lavoura como fonte de matéria mineral ou descartados em lixões (LORA, 2008; NOGUEIRA, 2007; IPEA, 2012).

Deste montante de resíduo, portanto, 40% são utilizados para preparação de ração animal, 50% para geração de energia de 2ª geração e 10% é consumido pela indústria, para diversos fins, utilizado também na produção de elementos espessantes e colantes. Aproximadamente 15 a 20% desses resíduos são os sabugos (SOKHANSANJ et al., 2002).

Conforme Tabela 5, observa-se que, em 2009, a região Sul foi a maior geradora de resíduos – um montante de 10.857.15 ton/ano. Juntamente com o Centro-Oeste, estas duas regiões apresentaram participação de 37 % e 31 %, respectivamente.

Assim, considerando a porcentagem de sabugo residual gerado a partir de cada tonelada de milho produzida, pela previsão de produção da CONAB, espera-se para safra de 2016/2017 uma geração de aproximadamente 16 milhões de toneladas de sabugo de milho.

TABELA 5: MONTANTES ESTIMADOS PELO PROCESSAMENTO DO MILHO

Estado	Área plantada (ha)	Área colhida (ha)	Produção total colhida (t)	Resíduos gerados (t)
Norte	523.232	518.603	1.273.569	738.670
Nordeste	3.126.736	2.893.274	4.799.396	2.783.650
Sudeste	2.105.154	2.092.139	10.326.766	5.989.524
Sul	4.840.289	4.708.078	18.719.240	10.857.15
Centro-Oeste	3.548.910	3.447.682	15.627.025	9.063.675
Brasil	14.144.321	13.659.776	50.745.996	29.432.678

Ano base: 2009.

FONTE: IPEA (2012).

Os resíduos agrícolas, incluindo o sabugo de milho, são geralmente constituídos por lignina e celulose como principais componentes. Além destes, encontra-se ainda hemicelulose, extrativos, lipídeos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e vários outros compostos contendo uma diversidade de grupos funcionais (SUD, MAHAJAN e KAUR, 2008). A Tabela 6 indica a porcentagem dos componentes lignocelulósicos de alguns resíduos orgânicos.

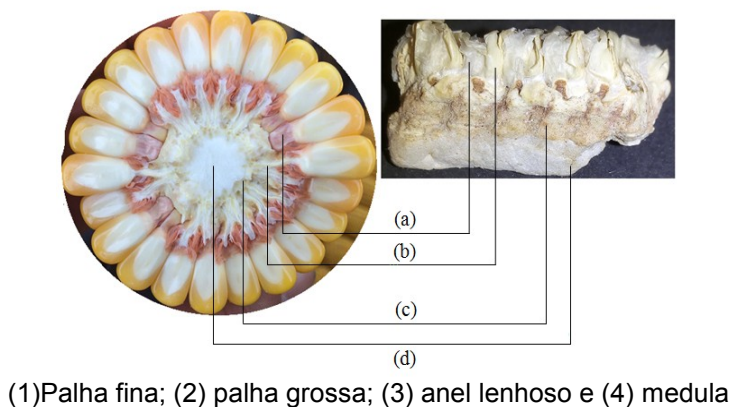
TABELA 6: COMPOSIÇÃO (%) DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.

Fontes Lignocelulósicas	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Bagaço de cana	40	30	20
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Talo de milho	35	25	35
Sabugo de milho	45	35	15
Palha de trigo	30	50	15

FONTE: Adaptado de Hon (1996, apud Canilha, 2006).

O sabugo é a parte central da espiga na qual os grãos de milho ficam presos. É dividido estruturalmente em quatro partes (Figura 12): a medula, que é a parte central do sabugo e equivale a 1,9 % do peso total; o anel lenhoso, que recobre externamente a medula e corresponde à maior parte do grão, cerca de 60 %; a palha grossa, que envolve o anel lenhoso, equivalendo a aproximadamente 33 % do peso total e, por fim, a camada mais externa, chamada de palha fina, que engloba todas as demais camadas, corresponde a apenas 4,1 % do peso total do sabugo (ALVES, 2012; RAMOS, 2013).

FIGURA 12: ESTRUTURA GERAL DO SABUGO DE MILHO



Fonte: A autora (2016)

Verifica-se ainda pelas Tabelas 7 e 8, outras características da composição do sabugo de milho. Uma vez que a literatura não é abundante em trabalhos sobre sabugo de milho carbonizado, outros materiais lignocelulósicos utilizados para a produção de carvão ativado a partir de diferentes espécies também foram listados para fins de comparação, visto que, após a carbonização, as composições elementares mostram-se semelhantes.

TABELA 7: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SABUGO DE MILHO.

Propriedades	Sabugo Inteiro	Anel Lenhoso	Medula/Palha
Umidade (%)	9,6	7,0	6,0
Absorção de água (%)	396,0	133,0	727,0
Dureza (Mohs)	-	4,5	1,0
Expansão (18 % H ₂ O)	-	69,4	69,4
Solubilidade em H ₂ O (g/L) a 100 °C	8,7	9,5	7,4
Solubilidade em H ₂ O (g/L) a 20 °C	6,6	6,3	7,1
Celulose (%)	41,2	47,1	35,7
Hemicelulose (%)	36,0	37,3	37,0
Lignina (%)	6,1	6,8	5,4
Pectina (%)	3,1	3,2	3,2
Amido (%)	0,014	0,014	0,015
pH (superfície)	7,4	7,4	7,4
Poder calorífico superior (kJ/kg)	16.727,6	17.208,8	17.392,9
Poder calorífico inferior (kJ/kg)	15.698,4	16.150,2	16.321,8
Temperatura de ignição (°C)	205	205	205

FONTE: Adaptado de RAMOS (2013).

TABELA 8: ANÁLISE ELEMENTAR (%) DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.

(continua)

Material Precursor	C	O	H	N	S	TC*	TU*	Referências
Serragem Maçaranduba (SM) <i>in natura</i>	49,54	43,14	6,31	0,67	0,01	0,33	-	Nobre et al., (2015)
SM carbonizada	79,67	16,33	2,69	0,55	0,03	-	-	
SM Carvão ativado	84,87	11,78	1,15	1,83	0,04	-	-	
Casca de Acácia Negra (CAN) <i>in natura</i>	51,40	-	5,20	1,40	0,10	3,80	57,6	Linhares, Marcílio e Melo (2016)
CAN carvão ativado H ₃ PO ₄	59,00	24,30	-	-	-	-	-	
(CAC)*	75,70	7,81	-	-	-	-	-	

TABELA 8: ANÁLISE ELEMENTAR (%) DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS (conclusão)

Material Precursor	C	O	H	N	S	TC*	TU*	Referências
Café (Defeito PVA)	38,70	50,40	5,40	1,60	-	4,33	-	Ramos et al. (2009)
Café Carvão ativado com ZnCl ₂	66,98	27,59	3,53	1,90	-	20,00	-	
Encocarpó coco	-	-	-	-	-	3,21	3,96	Alves et al. (2015)
CAC	-	-	-	-	-	2,77	9,67	
Sabugo <i>in natura</i>	42,00	-	5,00	0,60	-	1,010	-	Lopes et al. (2013)
CA sabugo a 450°C	-	-	-	-	-	1,00	-	
CA sabugo a 550°C	-	-	-	-	-	0,70	-	
CAC	-	-	-	-	-	15,20	-	
Sabugo <i>in natura</i>	46,20	47,22	5,42	0,92	0,24	1,67	11,74	Danish et al. (2015)
Sabugo <i>in natura</i>	45,50	47,00	6,70	0,50	0,30	1,16	-	Paula (2010)
Sabugo <i>in natura</i>	46,60	45,50	5,90	0,47	0,01	1,40	8,27	
Sabugo <i>in natura</i>	-	-	-	-	-	0,70	16,93	Vieira, 2012
Sabugo carbonizado	-	-	-	-	-	6,97	5,40	

* TU (Teor de Umidade); TC (Teor de Cinzas); CAC (Carvão Ativado Comercial); CA (Carvão Ativado).

FONTE: a autora (2016).

Apesar das aplicações dadas ao sabugo de milho, a geração anual deste resíduo é maior do que seu consumo, sendo insuficientes para atender todo o montante gerado. Pesquisas como a de Ramos (2013) mostram a aplicação de sabugo de milho como alternativa para carga particulada de enchimento em compósitos com matriz de polipropileno, em substituição a este recurso largamente usado atualmente. No mesmo sentido, Oliveira (2015) também caracterizou com sucesso um compósito de matriz polimérica com carga de resíduos vegetais oriundos do sabugo de milho.

Por isso, outras aplicações tecnológicas para sabugo de milho têm sido buscadas, como o desenvolvimento de adsorventes a partir desta biomassa. Na sequência, são apresentados alguns trabalhos científicos que empregaram o sabugo de milho como adsorvente para uso em diferentes processos.

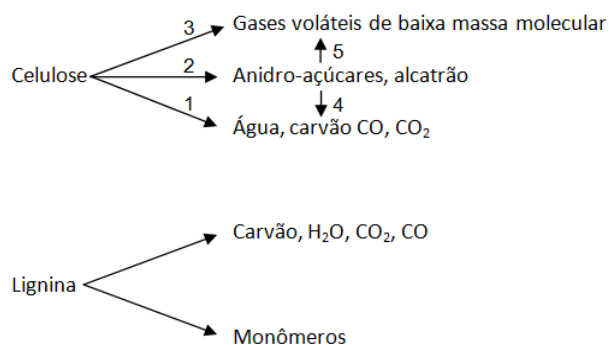
2.4.1.2.1 Sabugo de milho como adsorvente

O sabugo de milho é uma biomassa com grande potencial para a produção de carvão para uso como adsorventes, pois se enquadra na classe de matérias-primas de baixo custo de obtenção e resulta em um material de qualidade.

Como citado no item 2.4.1.1.1, o processo de carbonização ou pirólise da biomassa para obtenção do carvão é realizado, de modo geral, com elevadas temperaturas (acima de 400 °C), sob atmosfera inerte. Nele, ocorre a decomposição térmica da matéria orgânica com desprendimento de substâncias voláteis como o CO, CO₂, H₂ e CH₄. Permanece, portanto, os elementos minerais e um esqueleto carbonizado, com massa fixa de carbono, área superficial específica normalmente pequena (algumas dezenas de m² g⁻¹), apresentando uma estrutura porosa (EL-SHEIKH et al., 2004).

Analizando separadamente o mecanismo de pirólise de cada um dos principais componentes poliméricos da biomassa observa-se na Figura 13 que na pirólise da celulose, a primeira etapa (1) ocorre a temperatura 300 °C e a reação envolve a eliminação da água, a formação de grupos carbonilas e hidroperóxidos, a evolução de dióxido e monóxido de carbono e a formação de um resíduo carbonizado. A temperaturas mais elevadas, a celulose se decompõe (2) gerando um produto líquido contendo levoglucosanas, compostos anidroglicose, oligossacarídeos e vários produtos da decomposição da glicose. Na etapa 3, eliminam-se os gases voláteis. As reações secundárias 4 e 5 podem ser evitadas usando pirólise à vácuo e aumentando o rendimento do produto final (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008).

FIGURA 13: PRODUTOS DA PIRÓLISE DE CELULOSE E DE LIGNINA.



FONTE: Adaptado de Cortez, Lora e Gómez, 2008.

Na pirólise da lignina, uma molécula mais complexa composta por diferentes unidades monoméricas unidas entre si por diversos tipos de ligações etéricas e ligações C-C, não se obtém um produto principal comparável à levoglucosanas da celulose. Ocorrem pelo menos duas reações paralelas e competitivas, onde a decomposição da lignina gera como produto principal o carvão vegetal e um destilado aquoso composto principalmente por água, metanol, acetona e ácido acético. Os demais são alcatrão e gases formados majoritariamente por compostos fenólicos (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008).

No caso da hemicelulose, por ser menos estável que as demais, possui temperatura de decomposição mais baixa. Sugere-se que o processo aconteça por meio de reações intermediárias que envolvem a formação de anidro açúcares, tal como na celulose, além de carvão, destilado aquoso, alcatrão e gases (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008).

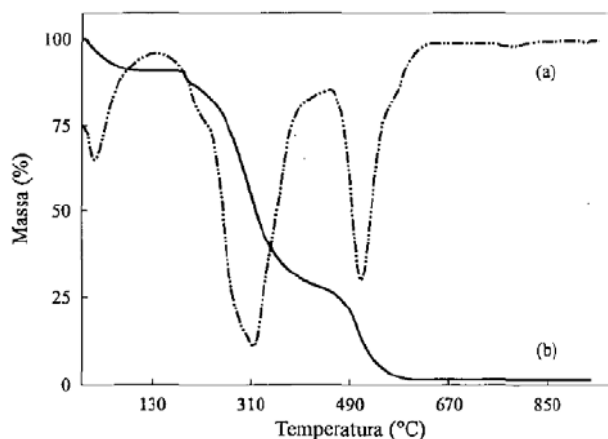
A queima deste material pode ser estudada pela análise termogravimétrica (ATG), que tem como finalidade avaliar a perda de massa de uma amostra em uma atmosfera controlada, registrando-a continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta linearmente com o tempo, na maioria dos casos. Assim, registra-se a mudança na massa da amostra devido à sua interação com a atmosfera, com a vaporização e decomposição (SEGOVIA e DUTRA, 2009).

, Silva et al. (1998) caracterizaram o sabugo de milho quanto à sua composição após a queima, obtendo uma curva de termogravimetria (TG) e sua respectiva derivada (DTG), conforme Figura 14. Pela curva DTG (a) é possível verificar três intervalos de perda de massa, sendo o primeiro abaixo de 130 °C, que foi atribuída à evaporação da água; o segundo de 130 a 400 °C, sendo relacionado à decomposição térmica dos polissacarídeos e, por fim, o terceiro de 400 a 850 °C, em função da decomposição da lignina (ou de seus resíduos) e produtos estáveis da pirólise dos polissacarídeos.

Mais recentemente, Ramos (2013) também avaliou a decomposição térmica do sabugo de milho triturado e peneirado em diferentes granulometrias. A temperatura utilizada foi de 230 a 500 °C. Os resultados obtidos indicaram que a diferença de granulometrias dos sabugos não foi um fator determinante, pois todas apresentaram comportamentos similares. A hemicelulose presente na estrutura do

sabugo é normalmente degradada 240 a 310 °C, enquanto a celulose é em 310 a 360 °C e a lignina é degradada somente a partir de 360 a 500 °C.

FIGURA 14: TERMOGRAVIMETRIA DO SM



DTG (a) e TG (b)
FONTE: SILVA et al. (1998)

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de encontrar no sabugo de milho carbonizado um substituto para o carvão ativado comercial e, assim, alcançar vantagens ambientais e econômicas em suas aplicações.

Tsai, Chang e Lee (1997) produziram carvão ativado a partir do sabugo de milho utilizando ZnCl_2 como ativante. Segundo eles, a taxa de impregnação e a temperatura da pirólise foram os fatores determinantes para o processo. Neste caso, utilizaram baixas taxas de impregnação e temperatura de 500 °C, resultando em carvão essencialmente microporoso.

Chang e colaboradores (2000) estudaram a ativação física de sabugo de milho carbonizado na presença de CO_2 , com temperaturas de pirólise de 800 e 900 °C. Assim como outros autores, também observaram que o uso de fluxo do gás favoreceu o aumento da área superficial, do volume de poros e diâmetro de poros.

Testes com sabugo de milho carbonizado ativados quimicamente com sais de potássio e fisicamente com CO_2 foram realizados por Tsai et al (2001), sob uma temperatura de pirólise de 800 °C. A maior área superficial porosa foi obtida com a ativação química. Com o mesmo tratamento, Tseng et al (2007) promoveram carvões com estrutura altamente porosa e com satisfatória capacidade de adsorção de corantes e fenóis em soluções aquosas. Puderam observar que um tempo maior de exposição em atmosfera de CO_2 proporcionou maior volume dos poros dos adsorventes e que os tornaram mais acessíveis às moléculas dos corantes.

Bagheri et al. (2011) ativaram quimicamente o sabugo de milho carbonizado com KOH. Avaliaram a adsorção do gás metano pelos carvões sob diferentes pressões relativas (500, 1000, 1500 e 2000 psi) e diferentes temperaturas (298 e 323 K). A capacidade de adsorção do carvão era dependente destas variáveis, alcançando melhores valores de adsorção de gás na temperatura de 298 K e 1500 psi.

El-Hendawy (2003) avaliou o impacto do tratamento do sabugo de milho com HNO₃ e H₃PO₄ e observou que com HNO₃ houve maiores modificações na estrutura da superfície do carvão, porém, o tratamento com H₃PO₄ produziu carvões mais seletivos, apresentando o melhor desempenho na adsorção de Pb²⁺.

Njoku e Hameed (2011) também prepararam sabugo de milho carbonizado ativado com H₃PO₄. Utilizaram um forno mufla a 500 °C sob fluxo de N₂ (150 cm³/min) por 2 h. O objetivo era remover o ácido 2,4-diclorofenoxiacético de soluções aquosas. Os resultados mostraram uma remoção de até 73,86% do ácido da solução de concentração inicial 400 mg L⁻¹ pelo adsorvente elaborado.

Santos et al. (2003) realizaram testes com diferentes biomassas, incluindo sabugo de milho, com e sem tratamento ácido, para remoção de óleos e graxas e verificaram que o tratamento com ácido não apresentou influência significativa sobre os valores da capacidade de adsorção dos resíduos estudados quando comparados aos das suas formas naturais.

Estudos de Sciban et al. (2008) também mostraram que os carvões de sabugo de milho e palha de trigo possuem capacidade de adsorção para os íons cádmio e níquel.

Webley e Sun (2010) sintetizaram carvões ativados a partir do sabugo de milho em duas etapas de síntese: primeiro, pré-carbonizando o material precursor (sabugo de milho) a 450 °C seguido de impregnação do material precursor com KOH (agente ativante), e a segunda etapa, pirólise a 800 °C. Outros autores também relataram o uso de temperaturas mais elevadas para o processo de queima do sabugo. Teng e Lin (2002) utilizaram 900 °C; Valente Nabais et al. (2009), utilizaram 700 °C e Streat et al. utilizaram 800 °C.

Lopes et al., (2013) prepararam carvão ativado de sabugo de milho. O preparo consistiu em secagem da espiga seguida de trituração e peneiração para coleta das partículas próximas a 1 mm. O material foi tratado com ZnCl₂ então queimado em reatores de vidro e de quartzo, sob diferentes temperaturas, 450 e

550 °C, respectivamente. Por fim, lavados com HCl. Estes produtos forneceram valores elevados de área específica e mostraram-se microporosos, com valores de área específica de 1600 e 1300 m²g⁻¹, respectivamente.

Cita-se, ainda, o estudo de Wu *et al.* (2005) que prepararam carvões ativados a partir de sabugo de milho como intuito de remover 4-clorofenol e azul de metileno em solução aquosa. O tratamento foi feito com H₂SO₄ seguido de uma carbonização a vácuo a 290 °C por 2 h. Após serem lavados, os materiais foram imersos em solução de KOH sob diferentes taxas de impregnação e ativados a 780 °C por 1 h. Os autores observaram uma grande quantidade de material adsorvido e a rápida saturação do adsorvente, indicando sua boa atividade.

2.5 ADSORÇÃO

2.5.1 Natureza da adsorção

O processo de adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido. Nesta transferência, observa-se a capacidade que alguns sólidos denominados como adsorventes, possuem de concentrar (adsorver) em sua superfície certas quantidades de substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, denominados como adsorvatos, separando-as dos demais componentes dessas soluções. Para que isto aconteça, este sólido adsorvente deve dispor de uma elevada área específica, encontrada normalmente em materiais altamente porosos (GOMIDE, 1988).

O processo de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (ou outro gás não reativo) sobre a superfície de um dado material possibilita obter informações acerca da textura de uma grande faixa de materiais porosos, como a extensão de sua área superficial por unidade de volume (área específica), o tamanho de seus poros e sua distribuição, por meio da medição da área ocupada por uma dada quantidade de moléculas de N₂ adsorvida na superfície deste material (SING *et al.*, 1985).

Um modo bastante usual para a determinação da área superficial específica dos sólidos porosos é por meio do modelo matemático de B.E.T, proposto por Brunauer-Emmett-Teller em 1938, cuja Equação está descrita na Tabela 10. Na fisissorção de N₂, aplica-se nitrogênio em sua temperatura de evaporação (77 K ou -

196,15 °C) sobre a superfície limpa do material em análise. A certa pressão mínima, os poros menores vão se enchendo de gás que, ao preenchê-los, fica no seu estado líquido. O valor da pressão relativa P/P_0 para os microporos está na faixa de 0,01-0,2 para poros de 1-2 nm. Os poros maiores vão sendo cheios (início do processo de multicamada) conforme vai aumentando a pressão ($P/P_0 > 0,99$), até o completo preenchimento dos poros (BRUNAUER, EMMETT E TELLER, 1938; RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985).

Quanto menor o tamanho do poro, maior é o potencial de adsorção. No caso de poros suficientemente grandes, as moléculas do gás vão se adsorvendo inicialmente numa única camada (monocamada) e, posteriormente, em camadas sucessivas (multicamada), na medida em que a quantidade adsorvida aumenta. A força que proporciona a formação destas múltiplas camadas é a mesma que produz a condensação do gás, sendo a condensação um processo secundário, já que ocorre somente depois que as multicamadas tiverem preenchido totalmente o poro, formando um menisco entre a fase líquida e a fase gasosa (BRUNAUER, EMMETT E TELLER, 1938; RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985).

A condensação é usualmente acompanhada de histerese (Figura 24, seção 2.5.4.1). Assim, a quantidade de gás adsorvido na pressão final (ou pressão de saturação) indica qual é a quantidade total dos poros. Quando se reduz a pressão, inicia-se a etapa de dessorção. Como a taxa de adsorção depende da pressão do gás e dos sítios desocupados na superfície do material em questão, então, a taxa de dessorção dependerá dos sítios ocupados pelo gás e do valor total da energia de adsorção. Haverá equilíbrio de adsorção quando a taxa de adsorção e dessorção para a pressão do gás e para a quantidade de sítios ocupados forem iguais.

As isotermas geradas são curvas que expressam, portanto, volume de nitrogênio adsorvido ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) *versus* pressão relativa P/P_0 , registrada continuamente durante a adsorção/dessorção (BRUNAUER, EMMETT E TELLER, 1938; RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985).

Para a medição da distribuição do tamanho dos poros, normalmente utiliza-se o método matemático conhecido por BJH, desenvolvido por *Barret, Joyner e Halenda*, em 1951. Este método entende que o esvaziamento progressivo dos poros preenchidos por líquido ocorre conforme a pressão interna vai diminuindo, e isso se aplica tanto na adsorção como na dessorção da isoterma, desde que a diminuição da pressão comece no ponto em que os poros estejam totalmente preenchidos,

normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

Um modo comum para se determinar a área específica de um dado sólido adsorvente está baseado na verificação da quantidade de adsorvato necessária para recobrir toda uma monocamada da superfície deste adsorvente. Geralmente, os adsorvatos usados para esta quantificação são gasosos, o que torna imprescindível o entendimento das interações entre moléculas de gás entre si e com a superfície em que será adsorvida (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

Quando um sólido fica exposto a um gás ou um vapor em um dado sistema fechado, mantido à temperatura inalterada, este sólido começa a adsorver as moléculas do gás e, portanto, sua massa começa a aumentar. A quantidade de gás adsorvida depende da natureza de ambas as espécies. A pressão do gás, por sua vez, sofre decréscimo em função da diminuição do número de moléculas dispersas. Com o passar do tempo, os valores de massa do sólido e da pressão do gás se mantêm constante. Assim, a quantidade de gás adsorvida pode ser medida tanto pela diferença de massa do sólido como também pela variação da pressão do gás (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

O processo de separação por meio da adsorção está baseado em três mecanismos distintos, sendo eles, o mecanismo estérico, onde os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais; os mecanismos de equilíbrio, onde se observa as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar espécies distintas de adsorvatos que são adsorvidos, preferencialmente, a outros e, por fim, o mecanismo cinético que está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (NASCIMENTO, et al., 2014).

Dependendo do tipo de forças envolvidas entre adsorvente e adsorvato, há uma diferenciação entre as formas como a adsorção pode ocorrer, podendo ser física ou quimicamente.

Na Tabela 9 apresenta-se um resumo comparativo das principais características das duas diferentes formas de adsorção.

TABELA 9: COMPARATIVO DAS DIFERENTES FORMAS DE ADSORÇÃO

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (< 2 a 3 vezes do calor latente de evaporação);	Alto calor de adsorção (> 2 a 3 vezes do calor latente de evaporação);
Não específica;	Altamente específica;
Formação de monocamada ou multicamadas;	Formação de uma única camada;
Não ocorre dissociação da espécie adsorvida;	Pode envolver dissociação da espécie adsorvida;
Significativa somente à temperatura relativamente baixa;	Pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura;
Rápida, não ativada, reversível;	Ativada, pode ser lenta e irreversível;
Não ocorre transferência de elétrons (apesar de poder ocorrer polarização do adsorvato).	Ocorre transferência de elétrons, levando à formação de ligação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente.

FONTE: RUTHVEN, 1984.

Em um processo físico (ou fisissorção) de adsorção, o contato entre as moléculas de adsorvato e de adsorvente ocorre de modo relativamente fraco, com um baixo grau de interação. As forças envolvidas são da ordem de grandeza das forças de Van der Waals (dispersão – repulsão) e ainda interações eletrostáticas compreendendo interação de polarização, dipolo e quadrupolo, podendo ser facilmente revertidas (RUTHVEN, 1984; COULSON e RICHARDSON, 1982; COSTA, 2010; MARTIN, 2011; SUD, MAHAJAN e KAUR, 2008).

Neste processo, a atração das moléculas ocorre em todos os pontos da superfície do adsorvente, limitando-se apenas ao número de moléculas que conseguem se encaixar em cada camada de adsorção, podendo formar camadas sobrepostas ao longo da superfície do sólido, sendo que a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas. Quando se consegue identificar o ponto onde se completa a primeira camada, é possível sugerir o tamanho da área superficial disponível, com base no número e tamanho de moléculas adsorvidas fisicamente (RUTHVEN, 1984; COULSON e RICHARDSON, 1982; COSTA, 2010; MARTIN, 2011; SUD, MAHAJAN e KAUR, 2008).

Na adsorção química (ou quimissorção, ou adsorção ativa) ocorrem efetivamente interações eletrostáticas ou que envolvam o compartilhamento de elétrons. O calor da quimissorção é maior, próximo ao de uma reação química. A temperatura é um fator que proporciona o aumento da velocidade de adsorção.

Neste tipo de adsorção, não se observa atração do adsorvato em todos os pontos do adsorvente, e sim, uma interação altamente específica do adsorvato nos centros ativos da molécula de adsorvente, de modo que uma superfície completamente adsorvida por quimissorção pode não estar completamente coberta pelas moléculas. Este processo se dá em uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas por fisissorção (RUTHVEN, 1984; COULSON e RICHARDSON, 1982; COSTA, 2010; MARTIN, 2011; SUD, MAHAJAN e KAUR, 2008).

2.5.2 O processo de adsorção

A adsorção é resultado de importantes fenômenos de desequilíbrio de forças. O componente presente no interior do contaminante (adsorvato) é adsorvido pela fase sólida (adsorvente) com o propósito de minimizar o desequilíbrio de forças dos átomos do sólido presente na região interfacial. Durante o processo, ocorre uma fase de resistência denominada, tensão superficial, que é inversamente proporcional à superfície de contato. Isto ocorre por conta dos diferentes tipos de interações existentes entre as moléculas. Entretanto, independentemente da força de coesão, em volta de cada íon, átomo ou molécula, observa-se uma força resultante responsável pela interação entre o adsorvato e o adsorvente (BRANDÃO 2006; NASCIMENTO et al., 2014).

Alguns fatores interferem diretamente na capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido, como exemplo, a área superficial do adsorvente, as propriedades do adsorvente e do adsorvato e, ainda, as condições do processo, como temperatura, pH, agitação, quantidade relativa adsorvato/adsorvente (HAGHSERESHT et al., 2002).

2.5.2.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

Como resultado da ação das interações físicas e químicas envolvidas no processo de adsorção, diversos fatores o influenciam diretamente. Alguns deles estão descrito a seguir:

- i. Superfície do adsorvente: por ser um fenômeno de superfície, a superfície do adsorvente interfere diretamente na intensidade de adsorção. Superfícies maiores implicam uma maior capacidade de adsorção.

Destacam-se três tipos de superfície: (a) aquelas não polares e hidrofóbicas, onde a adsorção ocorre como resultado de interações de força de dispersão; (b) aquelas polares, mas sem cargas superficiais significativas, onde a orientação da molécula dependerá de um balanço de muitas forças existentes que são, por vezes, forças de dispersão, interação dipolar, pontes de hidrogênio ou mesmo interação ácido-base, e, por fim, (c) aquelas que possuem locais na superfície fortemente carregados, onde o processo de adsorção é considerado mais complexo por ser mais sensível às condições externas e às ligações e onde ocorrem troca iônica, formação de par iônico e forças de dispersão.

- ii. Volume, distribuição e diâmetro de poros: A quantidade de micro, meso ou macro poros possui influência direta na capacidade de adsorção de um determinado sólido adsorvente. Partículas menores reduzem a difusão interna e a limitação da transferência de massa para a penetração do adsorvido no interior do adsorvente. Grandes volumes de microporos possibilitam a adsorção de partículas menores, enquanto que os mesoporos podem acomodar partículas de tamanho maiores, estabelecendo uma seletividade de partículas do adsorvato que conseguirão ter acesso apenas a determinados poros, de acordo com seu tamanho.
- iii. Polaridade do adsorvato: uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade de cada um (DOMINGUES, 2005). Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas etc.) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais bastante conhecida, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (NGAH; HANAFIAH, 2008).
- iv. Temperatura: a temperatura afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato e, ainda, provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (WEBER e SMITH (1987). Além disso, aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, em função da diminuição na viscosidade da

solução. Pode também desobstruir os poros no interior da estrutura do adsorvente, facilitando a penetração de moléculas maiores do adsorvato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

- v. Efeito do pH: o valor do pH é importante, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. O ponto de carga zero é o pH no qual a superfície do adsorvente é neutra. Abaixo deste valor, a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima dele, é negativa (AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005). As cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005).

2.5.3 Cinética de Adsorção

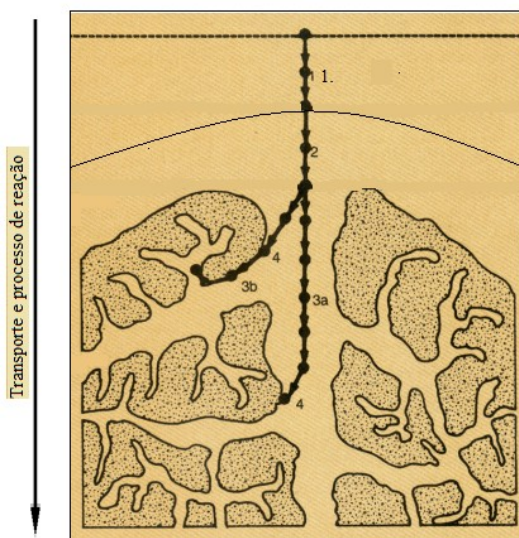
Por meio da cinética de adsorção é possível verificar qual a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende tanto das características físico-químicas do adsorvato, tais como seu peso molecular, sua solubilidade e estrutura de poros, com também das características do adsorvente, como pH, temperatura e concentração.

Os testes de cinética são, normalmente, realizados mantendo-se os valores de massa, agitação e temperatura constantes, variando apenas o tempo de adsorção. De acordo com a Figura 15, é possível observar em etapas como ocorre a adsorção nos microporos. Inicialmente, (1) acontece a movimentação rápida do material a ser adsorvido (adsorvato) através da fase fluida até a camada-limite ou filme fixo do fluido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente (WEBER e SMITH, 1987).

Em seguida (2), há um transporte lento do adsorvato por difusão através desta camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa). Depois (3), ocorre o transporte igualmente lento do adsorvato através dos poros da partícula adsorvente por uma combinação de difusão molecular através do líquido do interior dos poros (3^a) e por difusão ao longo da superfície do adsorvente (3b) (difusão interna). Por fim (4), ocorre a adsorção na superfície, a interação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente que pode envolver um ou mais

mecanismos, como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação, entre outros (WEBER e SMITH, 1987; SUD, MAHAJAN e KAUR, 2008).

FIGURA 15: ETAPAS DE ADSORÇÃO



FONTE: Adaptado de WEBER e SMITH (1987).

No primeiro passo, qualquer aumento da concentração do soluto pode acelerar sua difusão na superfície do sólido, uma vez que a concentração do adsorvato e a agitação do sistema podem afetar o processo da adsorção. A capacidade máxima de adsorção é alcançada por meio da isoterma de adsorção no equilíbrio. O segundo passo é, normalmente, considerado como etapa determinante, principalmente quando estão envolvidos adsorventes microporosos, em função da resistência de difusão do material por entre os poros. Na região intracristalina, as diferentes interações moleculares entre o adsorvato e a estrutura do microporo geram grandes diferenças no comportamento cinético das espécies. Nesta região, predominam os efeitos estéricos e interações entre a molécula adsorvidas e os canais microporosos (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985).

Quanto aos macroporos, a difusão ocorre de modo mais facilitado, em função das diferenças entre o tamanho das partículas do adsorvato e dos poros do adsorvente. A taxa com que ela ocorre tem relação direta com a difusividade mútua entre soluto e adsorvente, com o fator de tortuosidade, o tamanho das partículas e a concentração do soluto no sistema. Assim, o estudo da cinética leva em consideração um conjunto de resistências à transferência de massa tanto na

camada externa, quanto no exterior da partícula adsorvente e no interior de cada poro (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985).

2.5.4 Isotermas de adsorção

As Isotermas de adsorção são modelos matemáticos propostos para analisar os dados no estado de equilíbrio de adsorção, relacionando a quantidade de material adsorvido com a pressão parcial (no caso de um gás) ou com a concentração (no caso de um líquido). O termo “isoterma” indica que os experimentos são realizados sob temperatura constante (GREGG e SING, 1982; RUTHVEN, 1984).

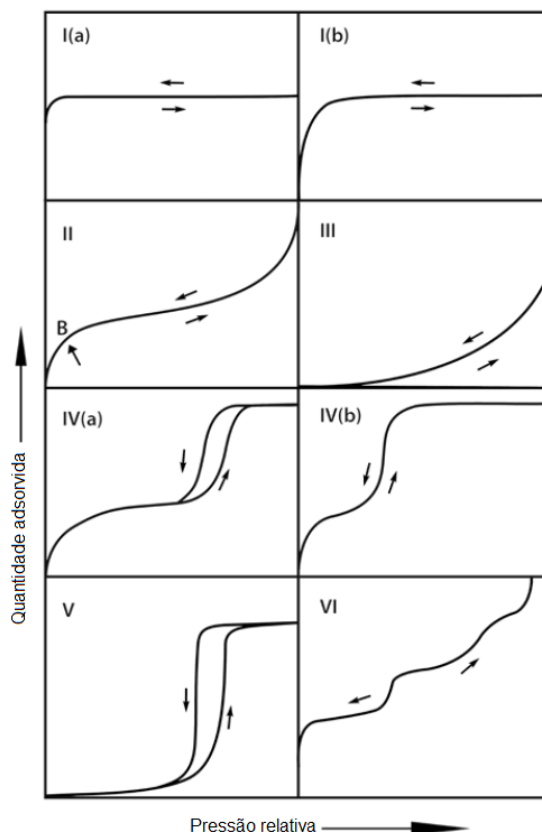
A análise do formato de cada isoterma é uma ferramenta experimental importante que possibilita compreender o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Estes estudos realizados em condições fixas são complementados com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna (ROOSTEI E TEZEL, 2003; CASTILLA, 2004).

EM 1985, a IUPAC publicou um artigo intitulado "Relatórios de Dados de Fisissorção para Sistemas Gás / Sólidos" que se referia à determinação da área superficial e porosidade destes materiais. Estas conclusões e recomendações da IUPAC foram amplamente aceitas e largamente utilizadas por toda a sociedade acadêmica e industrial. Em 2015, a IUPAC sugeriu uma revisão na classificação destas isotermas, em decorrência dos avanços conquistados ao longo de 30 anos no desenvolvimento de materiais nanoporosos e de caracterizações ainda mais minuciosas de alta resolução. Assim, na Figura 16 é apresentada a nova classificação das isotermas de adsorção (THOMMES et al; 2015).

As isotermas para adsorventes verdadeiramente microporosos, em que o tamanho de poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorvato, são normalmente do tipo I e são conhecidas como tipo Langmuir. Isto porque em tais adsorventes há um limite de saturação definido, correspondente ao completo preenchimento dos microporos. É aplicada a materiais sólidos, ideais para armazenamento de gases, tendo superfícies externas relativamente pequenas (carvões ativados, zeólitas de peneira molecular e certos óxidos porosos), sendo a

adsorção limitante regida pelo volume de microporo acessível e não pela área de superfície interna (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985).

FIGURA 16: CLASSIFICAÇÃO IUPAC PARA OS TIPOS DE ISOTERMAS



FONTE: THOMMES et al. (2015)

Na nova classificação dada, a isoterma do Tipo I é subdividida em: (a), referente a materiais microporosos com microporos principalmente estreitos (de largura $< \sim 1$ nm) e (b) que se refere à isotermas obtidas de materiais que têm distribuições de tamanho de poro numa faixa mais larga, incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos ($< \sim 2,5$ nm). (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985; THOMMES et al; 2015).

Isotermas dos tipos II e III são geralmente observadas somente em adsorventes nos quais há uma larga faixa de tamanho de poros. Em tais sistemas há uma progressão contínua com carga crescente de monocamada para adsorção multicamada e depois para condensação capilar. Especificamente, no tipo II, não apresenta limite de saturação, ocorre formação de várias camadas, característica de sólidos não porosos ou macroporosos. Seu formato está associado à adsorção

monocamada-multicamada irrestrita até pressões relativas elevadas. Na Figura 18, o ponto B indica o início da seção quase linear da isoterma, sugerindo o estágio no qual a cobertura da monocamada está completa e a adsorção multicamada está prestes a começar. (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985; THOMMES et al; 2015).

Já na isoterma do tipo III, é característica de moléculas de adsorvato que apresentam maior interação entre si do que com o adsorvente. Não se observa o ponto B de inflexão da curva, pois ela é toda convexa. As interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. O aumento da capacidade de adsorção em altas pressões é devido à condensação capilar que ocorre em poros de diâmetro maiores à medida que a pressão é elevada (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985; THOMMES et al; 2015).

Uma isoterma do tipo IV é típica de materiais mesoporosos e sugere a formação de duas camadas superficiais, quer numa superfície plana, quer na parede de um poro muito mais largo que o diâmetro molecular do adsorvente. Indica a presença de microporos associada aos mesoporos. Sua característica principal está associada à formação de histerese, proveniente da condensação capilar. A parte inicial da isoterma de tipo IV é atribuída à adsorção de monocamadas-multicamadas, uma vez que segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma de tipo II, obtida com a adsorção dada na mesma área de superfície do adsorvente numa forma não porosa (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985; THOMMES et al; 2015).

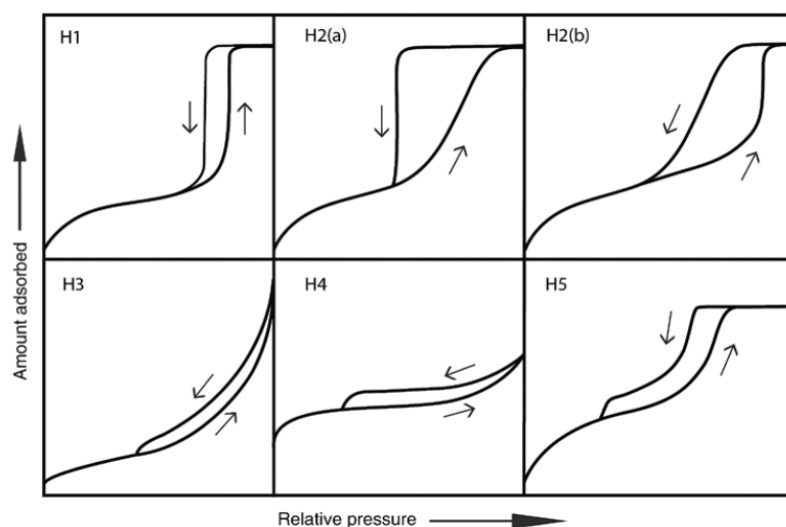
Este tipo de isoterma também é dividido em (a) e (b). No primeiro caso, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma determinada largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e da temperatura. Com adsorventes com mesoporos de menor largura, observam-se isotermas completamente reversíveis tipo (b). (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985; THOMMES et al.; 2015).

Isotermas do tipo V são observadas, ocasionalmente, se os efeitos de atração intermoleculares são grandes. É uma isoterma incomum e está relacionada com a isoterma do tipo III, na medida em que a interação adsorvente-adsorvato é fraca, mas é obtida com certos adsorventes porosos (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985; THOMMES et al.; 2015).

A isoterma do tipo VI é obtida através de adsorção do gás gradual em multicamada por um sólido não poroso de superfície quase uniforme. É uma variante do tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa e para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985; THOMMES et al; 2015).

O fenômeno da histerese observado nas isotermas tipos IV(a) e V é explicado pela teoria da condensação capilar, diretamente associada à condensação capilar em mesoporos e na adsorção em multicamadas. A histerese indica que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. Durante a dessorção, a pressão P de evaporação é diferente da pressão de saturação de vapor, P_0 , levando a formação da geometria observada. A nova classificação da IUPAC para isotermas de adsorção engloba agora seis tipos de histerese, designados como H1, H2 (a), H2 (b), H3, H4 e H5, conforme Figura 17 (WEBB, 1997; AMGARTEN, 2006).

FIGURA 17: CLASSIFICAÇÃO DOS CICLOS DE HISTERESES DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO



FONTE: THOMMES et al. (2015)

Em que H1, corresponde a adsorventes com estreita distribuição de poros, relativamente uniforme; H2, refere-se a adsorvente com distribuição de poro e forma não bem definidas. H2 (a) a curva de dessorção muito íngreme, que é uma de suas características, pode ser atribuída tanto ao bloqueio de poros / percolação numa estreita faixa de poros como à evaporação induzida pela formação de um espaço vazio no poro.

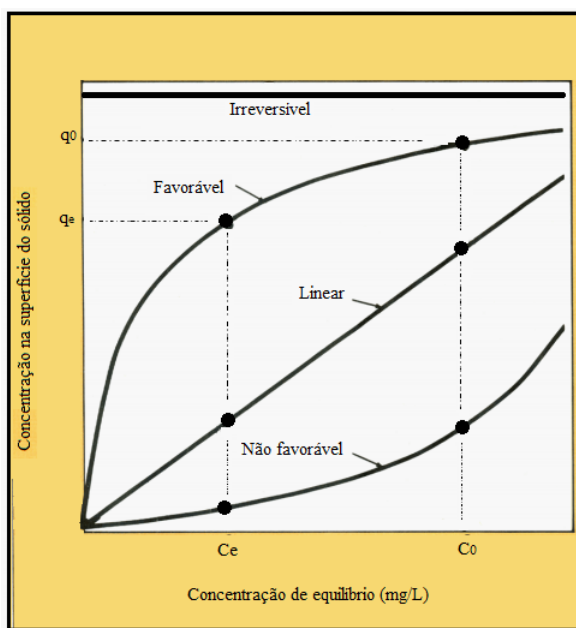
Tipo H2 (b) também está associado com o bloqueio de poros, mas a distribuição de tamanho da largura da cavidade é maior.

H3 e H4, indicam que não há adsorção limitante quando em altas pressões relativas. H5, mais incomum, tem uma forma distintiva associada a certas estruturas de poros que contêm mesoporos abertos e parcialmente bloqueados.

Além disso, a análise das diversas formas de isotermas permite obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção, como ilustra a Figura 18. Na isoterma linear, verifica-se que a quantidade de adsorvato retida por massa de adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, ou seja, quanto mais adsorvato presente, mais ele é adsorvido.

Na isoterma favorável, a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, ou seja, mesmo em concentração baixa, a quantidade adsorvida é grande. Já na isoterma irreversível, a quantidade de adsorvente retida na adsorção não depende da concentração de equilíbrio na fase líquida, ou seja, ela é constantemente adsorvida e dessorvida. Por fim, na isoterma não favorável, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo quando a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida é relativamente alta (WEBER e SMITH, 1987).

FIGURA 18: POSSÍVEIS FORMAS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO



FONTE: WEBER e SMITH, 1987

Alguns modelos matemáticos referentes às isotermas que ocorrem na adsorção física foram propostos a fim de se avaliar qual se enquadraria melhor em cada situação experimental. Dentre eles, citam-se as equações de Langmuir, Freundlich, e Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) (Tabela 10) (RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985).

TABELA 10: MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

(continua)

Modelo	Equação	Características
Langmuir	$q_e = \frac{K_L Q_{\max} C_e}{1 + Q_{\max} C_e}$ <p> q_e: quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e: concentração no equilíbrio do adsorvato em solução depois da adsorção (mg L^{-1}). Q_{\max}: constante que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}) K_L: constante relacionada à energia livre de adsorção. Constante de equilíbrio de adsorção. Recíproco da concentração na qual a meia saturação do adsorvente é alcançada. </p>	<p>Formação de monocamada (quimissorção), em superfícies homogêneas;</p> <p>Moléculas adsorvidas em um número fixo e definido de sítios. Cada sítio só pode conter uma molécula;</p> <p>Todos os sítios são energeticamente equivalentes;</p> <p>Não há interação entre uma molécula adsorvida e suas vizinhas.</p>
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$ <p> q_e: quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); n: constante de intensidade de adsorção, na fase líquida; K_f: constante de capacidade de adsorção de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg})^{1/n}$] </p>	<p>Equação empírica usada para a descrição da adsorção multicamada com interação entre moléculas adsorvidas; Aplicável em sistemas heterogêneos de superfícies por uma distribuição de energia uniforme e adsorção reversível. Sugere que a energia de adsorção diminui exponencialmente no ponto final dos centros de adsorção de um adsorvente; As constantes empíricas dependem de muitos fatores ambientais;</p> <p>Não indica um limite de adsorção quando a cobertura é suficiente para preencher uma monocamada; Apresenta bons resultados em superfícies heterogêneas como os carvões ativados, sistemas não ideais e adsorção em multicamadas; Depende somente da concentração e de uma constante, que pode representar uma isoterma linear.</p>

TABELA 10: MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

(conclusão)

Modelo	Equação	Características
Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{C_s - C_e \left[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$ <p> C_{BET}: isoterma de adsorção BET (L / mg) C_s: concentração de saturação monocamada do adsorvente (mg / L), C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹); q_s: Capacidade teórica de saturação isotérmica (mg / g); q_e: Capacidade capacidade de adsorção no equilíbrio (mg / g); </p>	<p>Adsorção multicamada. Cada molécula de uma camada pode servir como "sítio" para outra de uma camada adjacente;</p> <p>As moléculas da primeira camada possuem um comportamento diferente, pois estão ligadas também à superfície do adsorvente e não em contato somente com as moléculas das demais camadas;</p> <p>As moléculas da segunda camada e das subsequentes têm um comportamento de líquido saturado, pela interação com moléculas semelhantes;</p> <p>Adsorção da primeira camada tem um calor de adsorção, ΔH_A; as camadas subsequentes são controladas pelo calor de condensação, ΔH_L.</p>

FONTE: RUTHVEN, 1984; SING et al., 1985; NASCIMENTO et al., 2014; RANGABHASHIYAM et al., 2014)

De acordo com o exposto nesta revisão bibliográfica, nota-se a importância de se conhecer as características estruturais, físicas e químicas dos materiais utilizados neste projeto, ou seja, do óleo residual de fritura e dos adsorventes utilizados, tanto daquele adquirido comercialmente como daquele proposto para elaboração, proveniente da carbonização do sabugo de milho.

Torna-se importante compreender também a influência dos fatores intrínsecos do processo de adsorção a fim de se obter resultados satisfatórios quanto aos objetivos inicialmente propostos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COLETA E TRATAMENTO DOS MATERIAIS

3.1.1 Adsorventes

O preparo dos materiais consistiu nas etapas de limpeza, secagem, carbonização, peneiração e armazenagem, conforme necessidade e aplicação de cada um.

O sabugo de milho *in natura*, precursor do sabugo de milho carbonizado usado como adsorvente, foi fornecido pela empresa Contiagro Comércio Indústria e Representação Ltda, localizada na cidade de Palotina/PR. O material coletado estava armazenado em sacos de polipropileno de 50 kg, já picado em pedaços de 2 a 5 cm, misturado com sujidades e impurezas inerentes ao processo de colheita do milho.

Para limpeza do sabugo *in natura* foi feita a catação das impurezas e sujidades, tendo em vista a impossibilidade de peneiração em função do tamanho das partículas. O material obtido foi mantido em estufa a 60 °C por 24 h para secagem. A fração utilizada como referência na condição *in natura* foi moída em moinho de facas tipo Willey da marca Fortinox (modelo Star FT 48) com peneiras de malha 1 mm. Em seguida, o material foi carbonizado sem controle específico de temperatura e de tempo da pirólise, sendo colocado em um recipiente de metal e queimado até que se observou que o material já não inflamava. A queima foi feita dentro de uma caldeira experimental do Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LPB) da Universidade Federal do Paraná, setor Palotina/PR, adaptada apenas para a coleta da fumaça gerada que era condensada sob fluxo de água e, somente então, lançada ao ambiente.

Esta técnica foi escolhida para simular o aproveitamento do carvão residual gerado no processo de queima do sabugo para geração de calor em fornalhas e secadores de armazéns, onde não é feito um controle rígido de tempo e temperatura de carbonização. Para garantir a reprodutibilidade da amostra, foram realizados 5 procedimentos de queima do sabugo, sendo que os produtos obtidos em cada queima foram, ao final, misturados para compor uma única amostra. Após seu

resfriamento, o material carbonizado foi peneirado em peneira ASTM n° 18, com abertura de 0,425 mm (425 μ m), com o auxílio de um Agitador de Peneiras para Análises Granulométricas Eletromagnético, da marca Bertel. A fração obtida foi homogeneizada manualmente e armazenada em recipiente de vidro com tampa até ser usado. Esta peneira foi escolhida por possuir a menor abertura de malha disponível no laboratório, embora ainda fosse muito maior que a granulometria do material de referência. Alves (2012) também utilizou esta granulometria e obteve resultados satisfatórios no processo de adsorção de aminoácidos aromáticos contidos em soluções aquosas.

O carvão ativado comercial, utilizado como adsorvente padrão, referência para os experimentos, possuía partículas uniformes de tamanho 0,004 mm (4 μ m), um reagente analítico do fabricante Alphatec. Este carvão não necessitou de tratamentos prévios.

Antes dos experimentos, ambos os adsorventes foram secados em estufa, a 105 °C por 24 horas para a remoção da umidade.

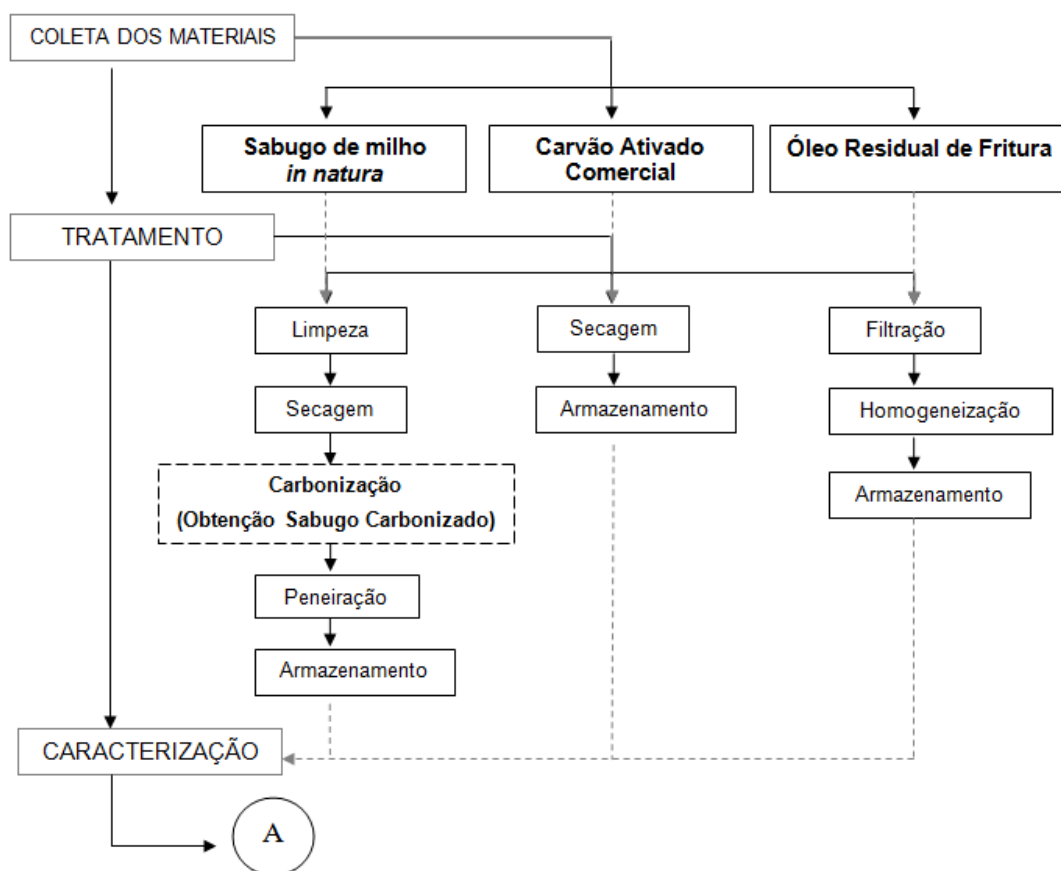
3.1.2 Óleo residual de fritura

O óleo residual de fritura foi obtido por doação de diversos restaurantes e lanchonetes da cidade de Palotina/PR. O material foi recebido em tambores e galões de plástico de aproximadamente 50 L. O conteúdo de cada galão coletado foi filtrado para remoção de impurezas, como alimentos remanescentes do processo de fritura.

Em seguida, todo o óleo foi transferido para um misturador automático localizado no Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LPB), sendo mantido sob agitação por recirculação por 24 h para garantir uma completa homogeneização. Ao final, o óleo foi esgotado e acondicionado em tambores de plástico, devidamente tampados e mantidos ao abrigo da luz e do calor.

As etapas iniciais de coleta e preparação dos materiais estão resumidas no Fluxograma 1. A descrição das análises realizadas para os adsorventes e para o óleo residual de fritura antes e após os tratamentos constam na Tabela 11 e estão visualmente demonstradas no Fluxograma 2.

FLUXOGRAMA 1: COLETA E PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS



Legenda: A: indica continuação no próximo fluxograma.

FONTE: a autora (2016).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Ambos os adsorventes e o óleo residual de fritura foram caracterizados pelos métodos descritos na Tabela 11 e correlacionados no Fluxograma 2. A análise de Espectroscopia na região do infravermelho foi realizada na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) do *campus* de Toledo. As demais análises foram realizadas nos laboratórios de Química e no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da Universidade Federal do Paraná, setor Palotina-PR.

TABELA 11: TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.

(continua)

Tipo de Análise	Aplicação	Finalidade	Referência
Fisissorção de N ₂	SM; SMC e CAC	Identificar o tipo de estrutura porosa predominante nos adsorventes (micro, meso ou macroporosa). A área superficial, o tamanho médio dos poros e o volume dos poros são avaliados por meio da obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ .	GREGG e SING, 1982.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	SM; SMC e CAC	Verificar a morfologia das partículas, pela técnica de microscopia eletrônica de varredura.	MORUZZI et al., 2014; SOUZA et al., 2014.
Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDS) – Acoplado ao MEV.	SM; SMC e CAC	Análise semiquantitativa dos teores dos elementos químicos contidos nos adsorventes.	MORUZZI et al., 2014; SOUZA et al., 2014.
Espectroscopia na região do infravermelho (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> FTIR)	SM; SMC; CAC; ORF; ORFT e adsorventes impregnados com ORF	Determinar substâncias moleculares orgânicas e inorgânicas presentes na amostra de adsorventes que absorvem radiação na região do infravermelho.	GOMES, 1986.
Análise termogravimétrica (ATG)	SM	Determinar a perda de peso de uma amostra quando se aumenta a temperatura a uma taxa constante (processo não isotérmico)	CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008.
Potencial hidrogeniônico – Ponto de Carga Zero (pH PCZ)	SMC e CAC	É o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH.	FREITAS, CÂMARA e MARTINS, 2015.
Índice de Acidez (IA)	ORF e ORFT	Determinar a quantidade de ácidos graxos livres na amostra de óleo residual.	AOCS, 2009.

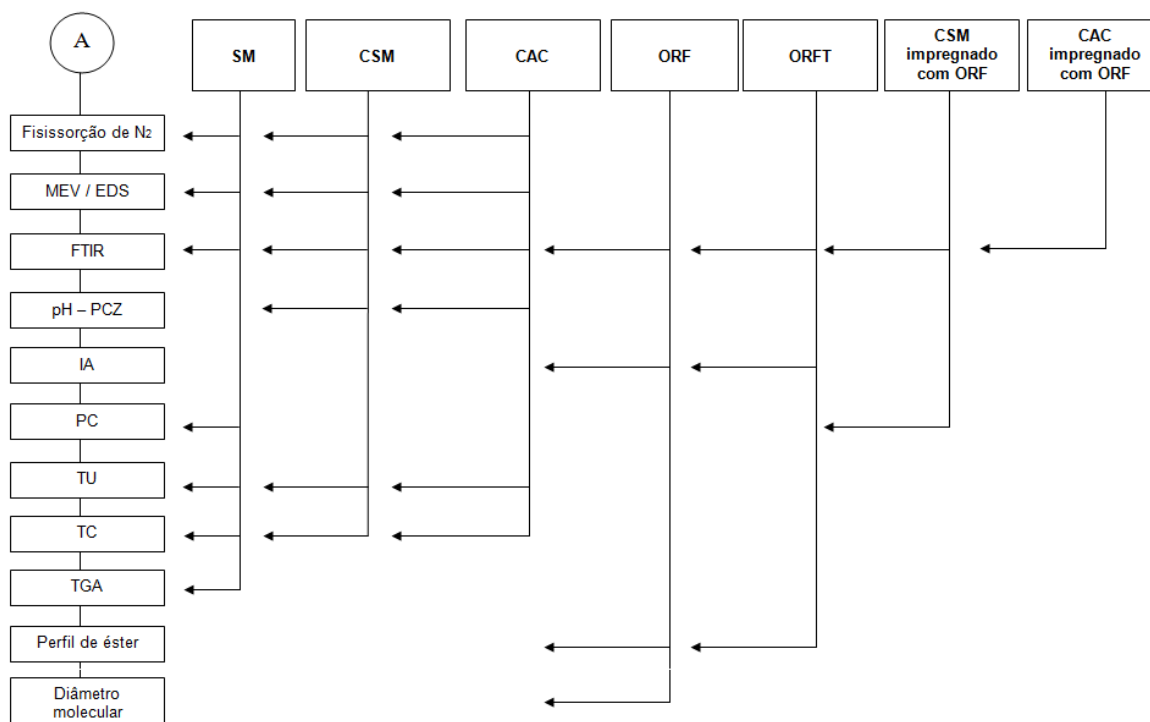
TABELA 11: TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.

(conclusão)

Tipo de Análise	Aplicação	Finalidade	Referência
Poder Calorífico (PC)	SM e SMC impregnado com ORF.	Determinar a quantidade de energia por unidade de massa liberada na oxidação de um determinado combustível.	NOGUEIRA e LORA, 2003; Norma NBR 8633 (ABNT, 1984)/ manual da Bomba Calorimétrica IKA WORKS C-200 .
Teor de umidade (TU)	SM; SMC e CAC	Determinar a massa de água contida na amostra por perda de peso quando submetida a aquecimento sob condições específicas.	Método ASTM (E-870-82)
Teor de Cinzas (TC)	SM; SMC e CAC	Conhecer o conteúdo inorgânico da amostra submetida à incineração sob altas temperaturas, eliminando toda a matéria orgânica e restando apenas os compostos minerais.	Método TAPPI T 211om-93
Perfil de éster	ORF e ORFT	Determinar a composição em ácidos graxos do óleo residual de fritura.	Desenvolvimento local.

Legenda: SM: sabugo de milho; SMC: sabugo de milho carbonizado; CAC: carvão ativado comercial; ORF: óleo residual de fritura; ORFT: óleo residual de fritura tratado.
 FONTE: a autora (2016).

FLUXOGRAMA 2: DESCRIÇÃO DAS ANÁLISES REALIZADAS PARA CADA MATERIAL UTILIZADO.



Legenda: SM: sabugo de milho; SMC: sabugo de milho carbonizado; CAC: carvão ativado comercial; ORF: óleo residual de fritura; ORFT: óleo residual de fritura tratado.

FONTE: a autora (2016).

3.2.1 Ensaios físico-químicos para os adsorventes

3.2.1.1 Fisissorção de nitrogênio

Esta análise foi realizada no laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da Universidade Federal do Paraná, setor Palotina/PR. Utilizou-se o equipamento Nova 2000e, marca *Quantachrome*. Por este equipamento foi obtida a área específica dos adsorventes por meio do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e, pelo método Barret-Joyer-Halenda (BJH), foram obtidos diâmetro e volume de mesoporos. Para a análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 200 °C por 4 h para retirada da umidade e possíveis espécies adsorvidas da superfície do material.

3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para conhecer a morfologia e a dispersão das partículas dos adsorventes, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, o equipamento VEGA3 da marca TESCAN, da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram fixadas sobre tinta de prata e, posteriormente, secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (*sputtering*). As imagens das micrografias foram obtidas com vários aumentos em módulo BSE (*backscattering*) com detector de elétrons retro espalhados.

3.2.1.3 Espectrometria de raios X por energia dispersiva

Como complemento da análise de microscopia, utilizou-se a ferramenta EDS (*Energy Dispersive X-Ray Detector*, EDX ou EDS), acoplada ao MEV, como uma análise semiquantitativa a fim de determinar quais eram os tipos e teores (em porcentagem) dos elementos químicos presentes nas porções analisadas dos adsorventes. A técnica baseia-se na espectrometria de raios X por energia dispersiva. Para tanto, dispôs-se do equipamento Penta FET *Precision* da OXFORD INSTRUMENTS.

3.2.1.4 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier

Para a determinação dos grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes e no ORF e ORFT, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier*.

No processo de absorção de radiação na região do infravermelho as moléculas que a absorvem sofrem excitação para atingirem um estado de maior energia, que corresponde de 8 a 40 kJ mol⁻¹. A radiação observada nesta faixa de energia corresponde às frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações da maioria das moléculas que possuem ligações covalentes. Um espectro de infravermelho obtido de uma amostra determina quais as posições e as intensidades relativas de todas as absorções (ou picos) na região do infravermelho. O gráfico gerado relaciona a intensidade de absorção (Transmitância, em %) com o

número de onda, dado em cm^{-1} (ou também o comprimento de onda, em nm) (PAVIA, 2010).

Para as amostras sólidas dos adsorventes, foram preparadas pastilhas da mistura contendo 0,001 g do adsorvente em análise e 0,1 g de brometo de potássio (KBr), previamente secos em estufa a 105 °C. Esta mistura foi macerada em cadinho até a obtenção de um pó extremamente fino. Este pó foi então levado ao pastilhador onde foi submetido a pressão de 5 ton, a qual foi sendo aumentada uma unidade gradativamente a cada 30 s mantendo-se por mais 1 min na pressão máxima. A pastilha obtida foi analisada no espectrofotômetro no infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR), modelo *Frontier* (*Perkin Elmer*) com uma resolução de 1 cm^{-1} e 64 acumulações por amostra. Os espectros foram obtidos pela técnica de refletância difusa na faixa do infravermelho médio compreendida entre 450 e 4000 cm^{-1} .

Já para as amostras líquidas, do óleo residual, os espectros no infravermelho foram obtidos pela técnica de refletância total atenuada (ATR) na faixa do infravermelho médio compreendida entre 650 e 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 1 cm^{-1} e 64 acumulações por amostra, analisada em espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), modelo *Frontier* (*Perkin Elmer*).

3.2.1.5 Determinação do pH no ponto de carga zero

Para determinar o ponto de carga zero das amostras de adsorvente foram pesados aproximadamente 50 mg de cada amostra em béqueres de 100 mL aos quais foram adicionados 50 mL de solução com valores de pH variando de 1,0 a 12, ajustados com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estes béqueres foram colocados em uma incubadora *shaker* (marca Cienlab – modelo CE-725/R) sob agitação de 100 rpm, a 25 °C por 24 horas. Após este tempo e atingirem o equilíbrio, as soluções foram filtradas e mediu-se o pH final com o auxílio de um pHmetro de bancada (marca LUCA-210). O pH_{PCZ} correspondeu à faixa na qual o pH final se manteve constante. Neste trabalho os testes foram realizados em triplicata.

3.2.1.6 Poder calorífico

O poder calorífico pode ser definido como a quantidade de calor (energia térmica) liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa ou de

volume de um combustível (kJ kg^{-1} ou kJ m^{-3}). Quando se considera o calor latente de condensação de umidade presente no material em análise, tem-se o Poder Calorífico Superior (PCS). Do contrário, quando este calor latente não é considerado, tem-se o Poder Calorífico Inferior (PCI) (NOGUEIRA e LORA, 2003;).

A análise do PCS foi realizada somente para o sabugo de milho *in natura* e para o sabugo de milho carbonizado impregnado com óleo residual de fritura, obtido após os ensaios de adsorção. O objetivo foi demonstrar a capacidade calorífica deste resíduo proveniente do processo de tratamento do ORF demonstrando sua aplicação eficaz no aproveitamento deste novo resíduo como combustível para geração de energia térmica.

Seu valor foi determinado utilizando o equipamento Bomba Calorimétrica IKA WORKS C-200 da Universidade Federal do Paraná. Para a análise, pesou-se cerca de 1 g de amostra em cadinho de ferro o qual foi acoplado ao vaso da bomba em contato com fio de algodão para ignição. Utilizou-se oxigênio com 99,9 % de pureza a pressão de 30 bar. Os resultados foram expressos em J g^{-1} .

3.2.1.7 Teor de umidade

Para fins de comparação, realizou-se a análise dos teores de umidade tanto do sabugo *in natura* como dos carvões.

Normalmente, verifica-se o teor de umidade das amostras de carvão a fim de se definir e expressar suas propriedades em relação ao peso líquido da amostra, uma vez que o total de água pode ser atribuído à quantidade inerente ao produto como também àquela incorporada nas etapas de sua produção, transporte, armazenamento ou de seu manuseio.

A análise de umidade consistiu em pesar aproximadamente 2 g de cada amostra, em triplicata (balança analítica, marca Shimadzu, modelo AY 200, precisão de 0,0001 g), em cadinhos de porcelana previamente secos. Em seguida, os cadinhos foram mantidos em estufa (marca Solab – modelo SL 102) a 105 °C por 4 h. Ao final da análise, os cadinhos foram transferidos para um dessecador onde permaneceram até atingirem a temperatura ambiente e, então, pesados para fins de cálculo do teor de umidade, de acordo com a Equação 3.

$$TU (\%) = \left(\frac{m_{\text{úmida}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{úmida}}} \right) 100 \quad (3)$$

Em que,

TU = Teor de Umidade (%)

$m_{\text{úmida}}$ = Massa de amostra úmida (g)

m_{seca} = Massa de amostra seca (g)

3.2.1.8 Teor de cinzas

O teor de cinzas, assim como o teor de umidade, foi analisado para o sabugo *in natura* e também para os carvões. Esta análise foi feita por gravimetria, onde foram pesados aproximadamente 2 g, em triplicata, em cadinhos de porcelana previamente calcinados e tarados, os quais foram colocados em forno mufla (Tekplus – modelo 2000C) programada com aquecimento gradual de 8 °C min⁻¹ até 500 °C, permanecendo neste patamar por 18 min até 750 °C, permanecendo

neste patamar por mais 2

$$TC (\%) = \left(\frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{seca}}} \right) 100 \quad (4)$$

Em que,

TC = Teor de Cinzas (%)

M_{cinzas} = Massa de cinzas (g)

m_{seca} = Massa de amostra seca (g)

3.2.1.9 Termogravimetria

Para esta análise de termogravimetria, utilizou-se um medidor termogravimétrico da marca Perkin Elmer (modelo STA 6000) da Unioeste *campus* de Toledo/PR. Utilizou-se aproximadamente 9 mg de amostra submetida à queima na presença de ar ambiente em fluxo contínuo a uma vazão de 30 mL min⁻¹, tomando como ponto de partida a temperatura de 30 °C e aquecendo até 900 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹. A partir dos dados de TGA foi possível obter os dados de DTG por meio dos cálculos de suas derivadas.

3.2.2 Ensaios físico-químicos para o óleo residual de fritura

3.2.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez da amostra de óleo residual *in natura* e, num segundo momento, daquelas submetidas à ação dos adsorventes, foi determinado conforme método oficial Cd 3d-63 para análise de Valor de Acidez de Óleos e Gorduras, da AOCS (AOCS, 2009). Em uma balança analítica marca Shimadzu, modelo AY 220, com precisão de 0,0001 g, foram pesados 2 g de amostra em um frasco Erlenmeyer de 125 mL, ao qual foram adicionados 25 mL da solução éter:álcool (2:1, neutra) e duas gotas do indicador fenolftaleína. A mistura foi homogeneizada e titulada com solução de hidróxido de sódio 0,01 M até que a coloração rósea pudesse ser observada e persistisse por aproximadamente 30 segundos. O cálculo do índice de acidez foi calculado conforme Equação 5.

$$IA = \frac{V \times C_{NaOH} \times M}{m} \quad (5)$$

Em que:

I_A = Índice de acidez (mg NaOH/g de óleo);

V = Volume de NaOH gasto na titulação (mL);

C = Concentração da solução de NaOH (mol L^{-1});

M = Massa molar do NaOH (g mol^{-1});

m = Massa de óleo (g).

Para determinar a porcentagem de Redução de Acidez (RA) utilizou-se a Equação 6:

$$\% R = \frac{I_{A \text{ inicial}} - I_{A \text{ final}}}{I_{A \text{ inicial}}} \times 100 \quad (6)$$

Em que:

%R = Porcentagem de Redução da Acidez

3.2.2.2 Perfil de éster

Para a análise da composição dos ácidos graxos presentes no óleo residual de fritura foi realizada a análise de perfil cromatográfico utilizando o equipamento Cromatógrafo a gás da marca Thermo Cientific (modelo Trace 1310) com detecção por ionização de chama e amostrador acoplado, da marca Thermo Cientific, modelo TriPlus RSH. O preparo das amostras consistiu em pesar aproximadamente 500 mg de óleo e dissolvê-la em 5 mL de heptano. A esta mistura foram adicionados 0,5 mL (500 μ L) de solução de hidróxido de sódio em metanol, na concentração de 2 mol L⁻¹. Este material foi misturado em agitador *vortex* por 2 min e centrifugado para separação das fases. Uma alíquota do sobrenadante foi coletada e diluída 5 vezes em heptano.

O método cromatográfico utilizado foi desenvolvido no laboratório de Análise Instrumental e Controle de Qualidade da Universidade Federal do Paraná, setor Palotina. Utilizou-se nitrogênio como gás de arraste, sob fluxo de 1 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi de 220 °C, injeção de 1 μ L da amostra em modo *split* com razão 1:15. Temperatura do detector foi de 260 °C. O forno foi aquecido a 50 °C, mantido nesta temperatura por 2 min, seguido de aquecimento a uma taxa de 15 °C min⁻¹ até alcançar 180 °C, mantendo-se nesta temperatura por 5 min. Em seguida, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 240 °C, mantendo-o por neste patamar por 10 min.

Para a identificação dos picos foram utilizados dois padrões de misturas de ésteres de ácidos graxos, um contendo 10 ésteres de ácidos graxos (C4-C24) de cadeia saturada (marca Supelco – 49453-V) e outro contendo mistura de 37 ácidos graxos (C4-C24) de cadeia satura e insaturada (marca Supelco – 18919-1AMP).

Esta análise foi realizada tanto para o óleo residual de fritura bruto como para o óleo residual de fritura tratado.

3.2.2.3 Simulação computacional do diâmetro molecular de ácidos graxos

Nesta etapa, foram realizados dois testes teóricos computacionais a fim de prever o tamanho das moléculas de ácidos graxos presentes no óleo residual de fritura e avaliar a possibilidade de seu acesso direto ao poro do adsorvente em estudo.

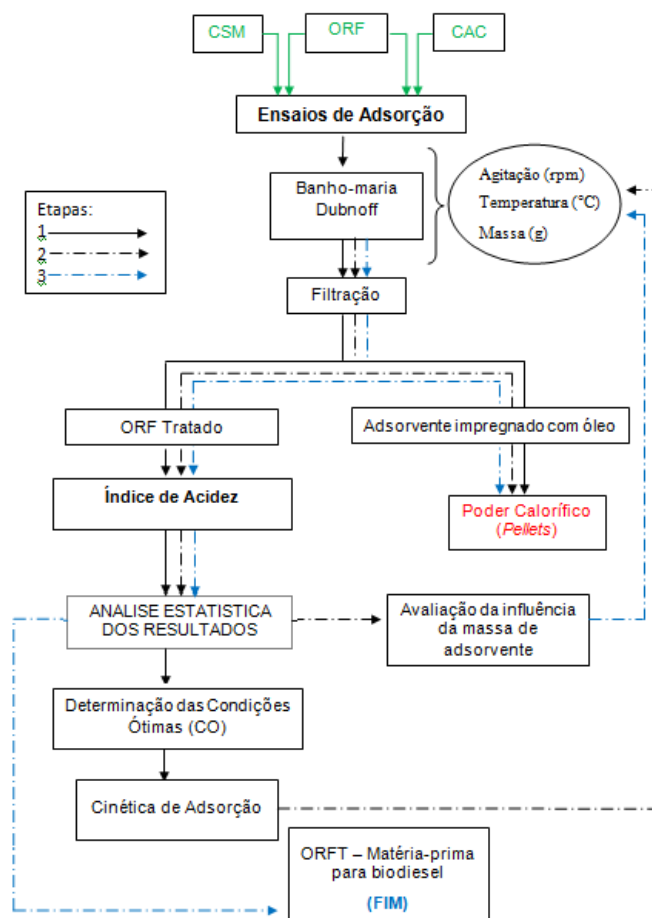
Inicialmente, a geometria molecular dos ácidos graxos que compunham a amostra de ORF foi estimada pelo método de minimização de energia MMFF94 simulado no JSmol (mecanismo de renderização 3D - *software* MolView v2.4). Este método forneceu o diâmetro médio e longitudinal de cada molécula encontrada na análise de perfil de ésteres, sem, contudo, considerar as interferências da nuvem eletrônica presente nas moléculas.

Em seguida, fez-se a análise, especificamente do ácido oleico, por ser o segundo mais abundante na amostra analisada no teste de perfil de ésteres e por ser mais facilmente adquirido. Esta simulação foi feita por meio do método computacional de HARTREE–FOCK (HF), um método semi-empírico AM2, que inclui dados de cálculos clássicos e de mecânica quântica. Neste caso, utilizou-se um computador com sistema operacional Linux Ubuntu, processador i7 de 3,40 MHz e 8,0 GB de memória RAM. Os *softwares* para geração de *input* foi o *Gabedit* 4.2.8, para processamento foi o *Gaussian* 03[®] e para *output* e tratamento dos dados foi o *Gaussview* 4.1[®]. Foi possível, por este método, considerar toda a interferência das nuvens eletrônicas e, por consequência, todo o espaço ocupado por elas.

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Depois de conhecer as características dos materiais em estudo, foram realizados os ensaios de adsorção, conforme esquematizado do Fluxograma 3. Para tanto, foi elaborado um planejamento experimental baseado em um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), proposto para cada um dos adsorventes (sabugo de milho carbonizado e carvão ativado comercial), com vistas à otimização do processo de adsorção pela redução do número de ensaios, onde foi avaliado o modo como as variáveis envolvidas influenciaram a resposta (redução da acidez do óleo residual de fritura) por meio de superfícies de respostas. O objetivo desta etapa do projeto foi reduzir a acidez do ORF, que estava em $3,84 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

FLUXOGRAMA 3: TESTES DE ADSORÇÃO E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS



FONTE: a autora (2016).

O DCCR utilizado contemplou 3 (três) fatores em 5 (cinco) níveis (Tabela 12), fornecendo um planejamento fatorial do tipo 23 com 6 pontos axiais e triplicata no ponto central, totalizando 17 ensaios (Tabela 13). A escolha dos valores de cada uma das variáveis independentes foi feita levando-se em consideração a capacidade técnicas do equipamento no qual o processo de adsorção seria realizado.

TABELA 12: ESPECIFICAÇÃO DOS NÍVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DCCR) PROPOSTO.

Fatores (n) (Variáveis independentes)	-1,68	-1	0	1	1,68
Temperatura (°C)	15	17	20	23	25
Massa Adsorvente (g)	3	3,40	4	4,60	5
Agitação (rpm)	125	145	175	205	225

FONTE: a autora (2016).

TABELA 13 MATRIZ DO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR).

Experimentos	Valores Codificados			Valores Reais		
	T (°C)	A (rpm)	m (g)	T (°C)	A (rpm)	m (g)
1	-1	-1	-1	17	145	3,40
2	1	-1	-1	23	145	3,40
3	-1	1	-1	17	205	3,40
4	1	1	-1	23	205	3,40
5	-1	1	1	17	205	4,60
6	1	-1	1	23	145	4,60
7	-1	1	1	17	205	4,60
8	1	1	1	23	205	4,60
9	-1,68	0	0	15	175	4,00
10	1,68	0	0	25	175	4,00
11	0	-1,68	0	20	125	4,00
12	0	1,68	0	20	225	4,00
13	0	0	-1,68	20	175	3,00
14	0	0	1,68	20	175	5,00
15	0	0	0	20	175	4,00
16	0	0	0	20	175	4,00
17	0	0	0	20	175	4,00

Obs.: Planejamento fatorial (1 ao 8), pontos axiais (9 ao 14) e pontos centrais (15 ao 17).

FONTE: a autora (2016).

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudo Hídricos e Ambientais (LabEHA). Para cada experimento foi testado apenas 01 amostra, uma vez que o DCCR prioriza a redução do número de experimentos. A massa de adsorvente relativa a cada experimento foi devidamente medida em balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY-200) em frasco Erlenmeyer de 250 mL aos quais foram adicionados 33 g de óleo residual de fritura e posteriormente os recipientes foram tampados e colocados no banho-maria Dubnoff (Nova *Instruments*, modelo NI-1232) provido de sistema de agitação onde permaneceram por um tempo fixo de 6 horas sob agitação e temperatura controladas de acordo com cada experimento previsto na Tabela 13. Após este período, as amostras de cada experimento foram filtradas sob pressão reduzida e armazenadas em tubos de ensaio, sendo mantidas ao abrigo da luz e calor durante o processamento de todas

as análises de índice de acidez. O material sólido filtrado, impregnado com óleo residual, foi mantido reservado para análises posteriores conforme Fluxograma 2.

Os dados obtidos na análise de índice de acidez foram interpretados como porcentagem de Redução da Acidez (RA) ao serem comparados com a acidez inicial do óleo residual de fritura, ou seja, antes de ser submetido ao processo de adsorção. Nesta etapa, os testes foram feitos em triplicata analítica. Estes dados foram avaliados estatisticamente com o auxílio do programa *Statistica* versão 7.0, onde se buscou observar a influência dos fatores temperatura, agitação e massa por meio da Análise de Variância (ANOVA), do gráfico de Pareto e Superfícies de Resposta.

A análise estatística dos resultados possibilitou determinar qual dos experimentos otimizou a redução da acidez, sendo, portanto considerado como melhor condição do planejamento experimental, ou seja, quais valores das variáveis independentes melhor se ajustaram ao planejamento proposto.

Da análise estatística do DCCR, obteve-se a equação de ajuste do modelo proposto, que foi calculada de acordo com a Equação 7:

$$RA(\%) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (7)$$

Em que,

RA(%): é a porcentagem de Redução de Acidez;

β_0 , β_1 , β_2 e β_3 : São, respectivamente, os coeficiente de regressão do fator independente, da variável Temperatura, variável Agitação e da variável Massa.

3.3.1 Cinética de adsorção

Com base no melhor valor de RA encontrado a partir do planejamento experimental, foi realizado um estudo da cinética de adsorção (Fluxograma 3), usando igualmente o banho-maria Dubnoff, onde novas amostras foram preparadas e foram mantidos fixos os valores de temperatura, agitação e massa conhecidos na condição ótima e fez-se uma varredura nos diferentes tempos de ensaio sugeridos (15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 7 h, 8 h e 9 h). O objetivo deste procedimento foi verificar o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato necessário para que se observasse a maior porcentagem de RA para estas amostras em estudo.

3.3.2 Avaliação da influência da massa do adsorvente no processo de adsorção

A partir da definição do melhor tempo de adsorção por meio do estudo da cinética de adsorção, realizou-se a verificação da influência que a variação da massa de adsorvente exerce no processo de adsorção (Fluxograma 3). Este procedimento também foi realizado no banho-maria Dubnoff. Neste caso mantiveram-se fixos os valores de temperatura e agitação da condição ótima observada, variando-se apenas a massa de adsorvente utilizada para os ensaios, partindo de 1 g até 10 g de adsorvente, aumentando gradualmente em 1 unidade. O objetivo desta análise foi verificar qual a quantidade de adsorvente forneceria ao processo de adsorção melhores valores de redução de acidez dos ácidos graxos livres presentes no óleo residual de fritura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os adsorventes utilizados neste trabalho foram caracterizados físico-quimicamente e tiveram suas atividades adsorptivas avaliadas frente ao processo de adsorção da acidez livre presente no óleo residual de fritura. Este, por sua vez foi avaliado quanto às alterações químicas ocorridas após o tratamento com os adsorventes. Os resultados obtidos serão mostrados e discutidos nesta seção, que está dividida em dois itens principais:

- Caracterização dos adsorventes e do óleo residual de fritura;
- Ensaios de adsorção e análise da redução da acidez do óleo residual de fritura.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES E DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

4.1.1 Fisissorção de nitrogênio

A análise de fisissorção de nitrogênio, realizada pelo método de B.E.T. permitiu conhecer os valores da área superficial de cada material adsorvente e pelo método B.J.H., verificou-se os valores de volume e diâmetro de seus poros. Estes parâmetros morfológicos das amostras estão especificados na Tabela 14.

TABELA 14: CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DO SABUGO DE MILHO *IN NATURA* E DOS ADSORVENTES ANALISADAS PELO MÉTODO DE FISSORÇÃO DE N₂.

Amostras	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _m (m ² g ⁻¹)	V _{PT} (cm ³ g ⁻¹)	V _m (cm ³ g ⁻¹)	Ø _p (Å)	Classificação
SM	2,662	-	0,006557	0,0002164	98,50	Mesoporoso
SMC	109,380	140,7	0,07522	0,04999	27,50	Mesoporoso
CAC	564,400	819,8	0,3564	0,2913	25,26	Mesoporoso

Área superficial específica (S_{BET}); Área de microporos (S_m) (a soma destes dois itens equivale à área superficial total); Volume de poros total (V_{PT}); Volume de microporos (V_m); Diâmetro médio de poro (Ø_p); Sabugo de Milho *in natura* (SM); Sabugo de Milho Carbonizado (SMC); Carvão Ativado Comercial (CAC).

FONTE: a autora (2016).

Na Tabela 14 é possível verificar que a maior área superficial específica e o maior volume de poros foram observados no carvão ativado comercial (CAC), usado

apenas como referencial para a amostra de SMC. Tal fato pode ser relacionado à condição diferenciada de preparo desta amostra, uma vez que se trata de um carvão ativado, diferentemente das demais amostras que não passaram por nenhum tipo de ativação. Geralmente, os carvões ativados apresentam elevada área superficial, chegando a $2.400 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Seu volume de poros também costuma ser elevado, cerca de $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (SCHEUFELE et al., 2016). Da mesma forma, no que se refere aos microporos, o seu volume e sua área superficial também foram maiores que as demais amostras.

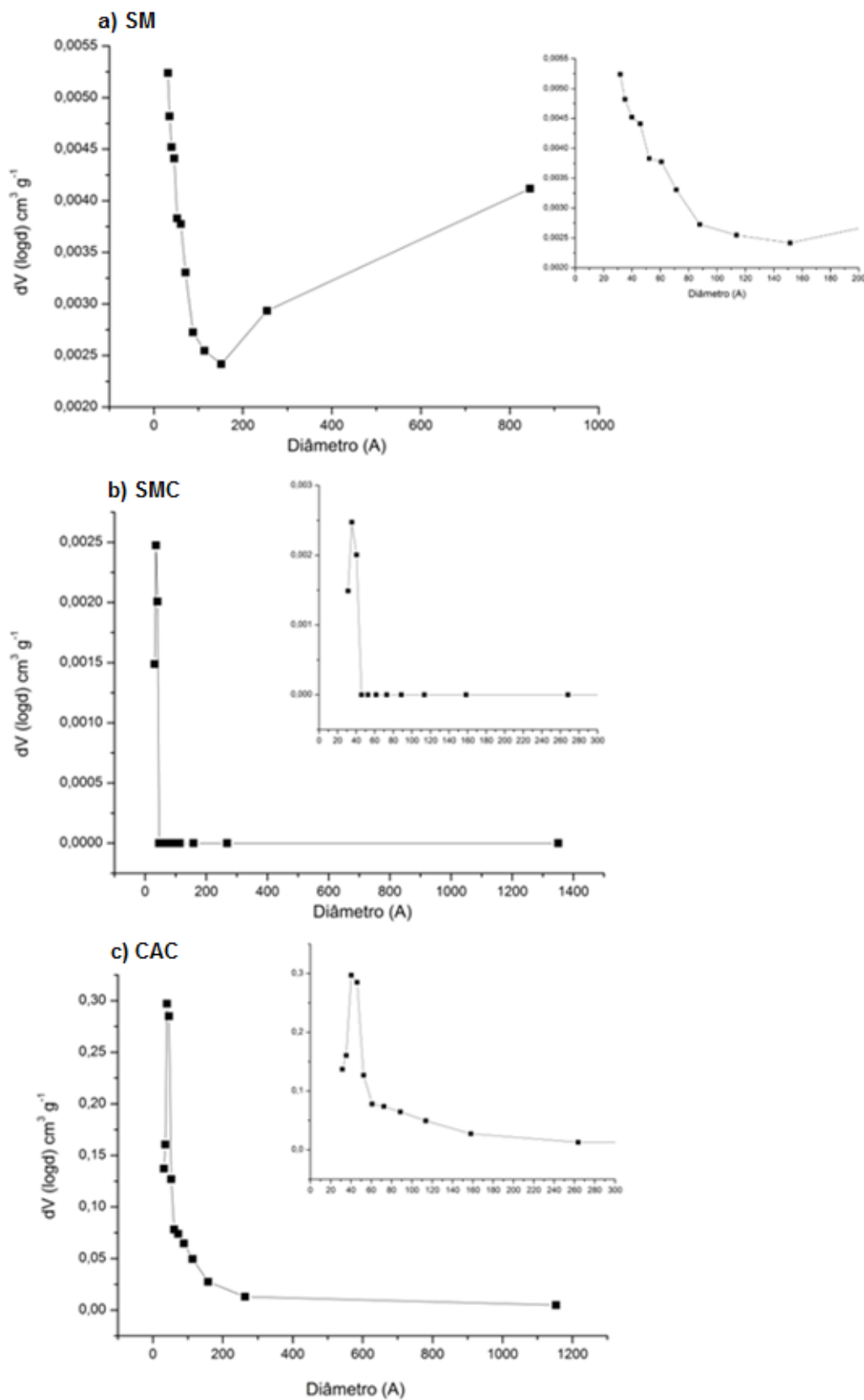
Entretanto, comparando-se o SM com o SMC, nota-se que o processo de carbonização aplicado ao sabugo de milho possibilitou um aumento de todos os parâmetros expressos na Tabela 14.

Na Figura 19 são apresentados os gráficos da distribuição do volume de poros e na Figura 20 as isotermas de adsorção de N_2 obtidas pelo método de B.E.T.

No SM (Figura 19 a) é possível ver que há macroporos, pois, na faixa de 800 \AA há um volume considerável de poros maiores, e, na faixa de 30 a 150 \AA há uma variedade de volume de poros de tamanho intermediário, mas não apresenta microporos aparentes. O diâmetro de poros (Tabela 14) apresentou um valor elevado, o que indica que há maior parte de mesoporos com diâmetros maiores e alguns macroporos.

Já no SMC (Figura 19 b), o volume de macroporos é desprezível. Percebe-se a existência predominante de mesoporos de tamanho homogêneo concentrados em uma estreita faixa, onde sua distribuição apresentou uma curva de frequência mais aguda, com diâmetro variando apenas de 20 a 40 \AA e, ainda, uma tendência para microporos, o que também pode ser concluído pela área de microporos de $140,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 14). Esta distribuição de poros pode influenciar na adsorção de moléculas de ácidos graxos, selecionando os que possuam diâmetros menores que os do adsorvente.

Por fim, para o CAC, volumes maiores de poros são observados, principalmente na faixa de 30 a 50 \AA , mantendo-se até na faixa de 120 \AA (mesoporos), embora em menor volume. Também há uma tendência, mais expressiva, para microporos e um menor volume de macroporos. Assim, pode-se sugerir que moléculas de diâmetros maiores sejam adsorvidas com mais facilidade no CAC do que no SMC.

FIGURA 19: VOLUME DE POROS DO SABUGO DE MILHO *IN NATURA* E DOS ADSORVENTES

Sabugo de Milho *in natura* (a); Sabugo de Milho Carbonizado (b) e Carvão Ativado Comercial (c).
 FONTE: a autora (2016).

Lopez et al (2013) testaram diferentes temperaturas de pirólise, sob atmosfera inerte, do sabugo de milho, ativados quimicamente e obtiveram melhores resultados para a morfologia das amostras. O carvão elaborado a 450 °C apresentou área superficial específica de 1.602 m² g⁻¹ e área de microporo com 957 m² g⁻¹. O carvão preparado a 550 °C apresentou valores de 1.300 m² g⁻¹ e 908 m² g⁻¹, respectivamente. Os autores também utilizaram carvão ativado comercial como padrão de referência. Os valores respectivos obtidos foram de 678 m² g⁻¹ e 576 m² g⁻¹. Em comparação às amostras obtidas neste trabalho, somente o carvão ativado pode ser considerado aproximado, já as amostras de sabugo de milho carbonizado deste trabalho tiveram valores inferiores de área específica, possivelmente por não terem sido ativadas de nenhuma forma e pela própria diferença entre os materiais, visto que o SMC é um resíduo carbonizado e não um carvão propriamente dito.

Nas três amostras analisadas, a distribuição de volume de poros mostrou uma incidência majoritária de mesoporos, que, nestes casos, apresentou diâmetros entre 30 Å e 40 Å. Somente alguns poros alcançaram 850 Å na amostra de SM, 1.300 Å no SMC e 1.100 Å no CAC, indicando a presença de macroporos. Tais dados justificam os valores baixos obtidos para volume de poros e área superficial de microporos em todas as amostras.

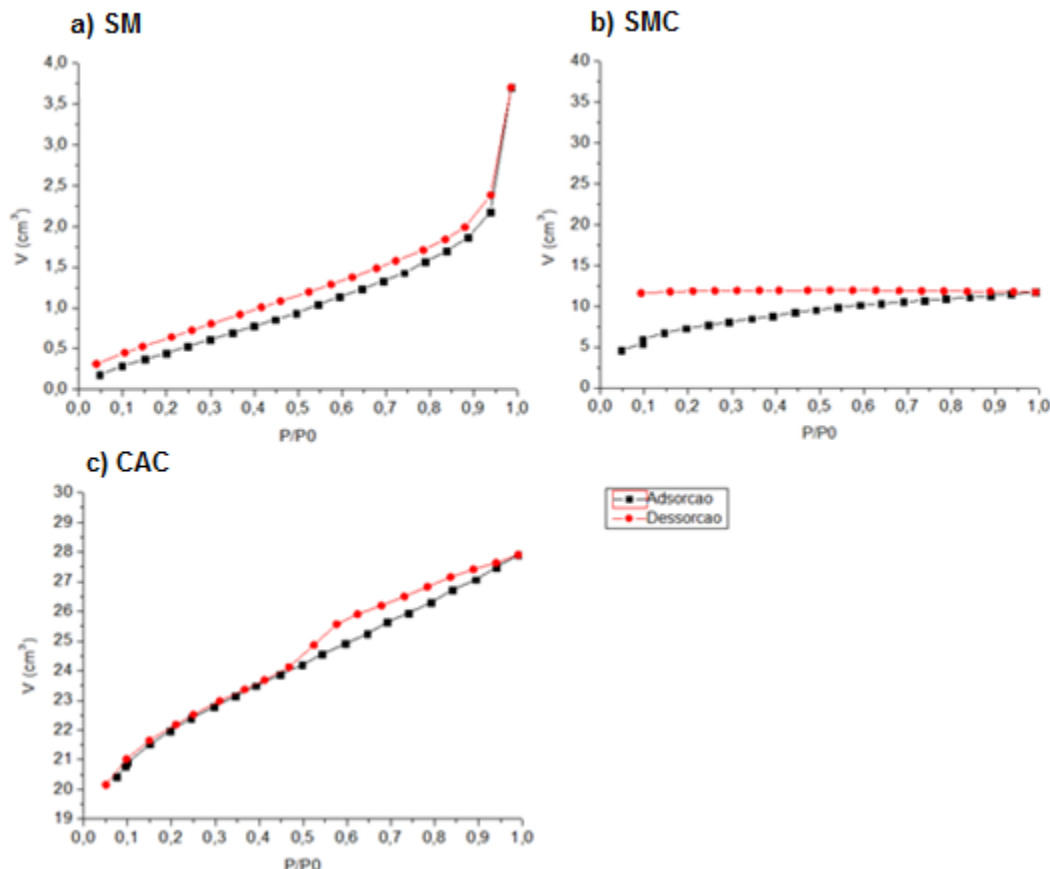
Em relação à análise de fisissorção de nitrogênio, as isotermas de adsorção obtidas estão dispostas na Figura 20. De acordo com a teoria de B.E.T., a constante C está relacionada exponencialmente com a entalpia (calor) de adsorção na primeira camada adsorvida. Se seu valor é alto, próximo de 80 (C≈80), a isoterma apresenta uma curvatura acentuada caracterizando facilmente o ponto de inflexão B. Para valores abaixo de 50 (C<50), o ponto B não pode ser identificado como um único ponto da isoterma. Há sobreposição apreciável de monocamada e multicamada e a interpretação da isoterma se torna questionável. Contudo, quando o valor de C for menor que 2 (C<2), a isoterma é classificada como Tipo III ou Tipo V e o método B.E.T não se torna aplicável nestes casos. Ainda, quando valor de C for muito alto (C>150) o material é associado à adsorção em locais de alta energia ou ao enchimento de microporos estreitos (THOMMES et al., 2015).

Pela Figura 20 (a) é possível verificar que o SM *in natura* começa a adsorver um volume maior de N₂ somente a uma pressão relativa mais elevada. Considerando a presença de histerese, sugere-se que a isoterma seja do tipo IV(a),

ainda que pouca inflexão seja notada no início da adsorção. Levando-se em consideração o modelo de fisissorção de B.E.T, onde valores da constante C abaixo de, aproximadamente, 50 (neste caso, o valor de C observado foi de 8,74), mas maiores que 2 ($C > 2$), indicam que o ponto B de inflexão não é bem definido e não pode ser identificado como único ponto da isoterma, dificultando sua interpretação. Quanto maior for o valor de C , mais pronunciada será a curvatura na primeira região da curva, o que facilita a determinação do volume adsorvido na monocamada (THOMMES et al., 2015).

Esta isoterma do tipo IV(a) tem como característica uma elevação plana de saturação final da monocamada, muitas vezes sutil, reduzida a um mero ponto de inflexão. A curva de dessorção formada aparenta ter um ciclo de histerese do tipo H3, embora o final desta curva incida em p/p_0 muito baixas, o que indica de fato, a presença de poros estreitos e condensação capilar, supostamente de poros do tipo fenda, que dificulta a dessorção do adsorvato.

FIGURA 20: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N_2 DO SABUGO DE MILHO *IN NATURA* E DOS ADSORVENTES



Sabugo de Milho *in natura* (a); Sabugo de Milho Carbonizado (b) e Carvão Ativado Comercial (c).
 FONTE: a autora (2016).

O SMC indica uma tendência para a isoterma do Tipo I(a). O volume de N₂ adsorvido aumenta gradualmente em pressões mais altas. Neste caso, pelo formato da isoterma, espera-se uma predominância de microporos mais largos e mesoporos mais estreitos em sua estrutura. Contudo, pelos dados da Tabela 14 e pela isoterma obtida, observou-se para esta amostra uma distribuição de volume de poros predominantes na faixa dos mesoporos e uma pequena parte de microporos. Em função da não coincidência da isoterma de dessorção com a de adsorção, houve formação de uma histerese, sugerindo, portanto, uma isoterma do Tipo IV(a), característica de material mesoporoso, ainda que as curvas não tenham se encontrado no final da dessorção. Ressalta-se ainda que a histerese formada até baixas pressões ($p/p_0 < 0,2$) indica a presença de microporos. Esta histerese aparenta ser do tipo H2(a), pois ela possui um topo alongado, embora não sofra uma redução brusca perpendicular ao eixo das pressões relativas, e sim, quase que paralela a este eixo.

Por fim, o CAC apresentou uma isoterma que pode ser classificada como tipo IV(a), com o ponto de inflexão B na curva indicando que a formação da monocamada se completa e inicia-se a formação de multicamadas e a condensação capilar, em um material onde predominam os mesoporos. Estas características complementam a informação da distribuição de poros citada anteriormente (Figura 20c). A curva de dessorção desta isoterma mostrou um ciclo de histerese do tipo H3, que pode ser atribuído a agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas ou ainda a uma rede constituída por macroporos não completamente cheios. Sua curvatura mostra uma diminuição brusca de adsorção, incidindo em p/p_0 próximas a 0,4 – 0,5, característico deste tipo de histerese.

Comparando brevemente as três isotermas obtidas, verifica-se, por exemplo que na pressão relativa de 0,2 a adsorção de N₂ foi respectivamente cerca de 21,5 cm³ para o CAC, de 7,5 cm³ para o SMC e de apenas aproximadamente 0,5 cm³ para o SM.

Testes utilizando o sabugo de milho como precursor de carvões ativados foram realizados por Lopes et al (2013). A comparação foi feita utilizando-se duas diferentes temperaturas de carbonização, a 450 °C e a 550 °C e ainda um carvão ativado comercial, como referência. As isotermas obtidas mostraram adsorventes com maior volume de adsorção em pressões relativas mais baixas, o que caracteriza um material microporoso (cerca de 60 % e 70 %, respectivamente, área de

microporos). As histereses obtidas nas isotermas indicaram também a presença de mesoporosidade. Pelo formato das isotermas, classificam-se como tipo I, de Langmuir. Já o carvão ativado comercial apresentou uma isoterma do tipo IV, que está associada a material mesoporoso. Sua área superficial total ($678 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) se aproxima daquela obtida no CAC usado neste projeto ($564,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Alves (2012) realizou a ativação do sabugo de milho carbonizado com ácido fosfórico. Os testes de adsorção de N_2 pelo método de BET também mostraram que o sabugo originou material com maior porcentagem de microporos (68 %, contra 21 % de mesoporos) e isoterma do tipo I associada à do tipo IV, confirmando a presença de micro e mesoporos.

Estes valores encontrados na literatura são maiores que daqueles encontrados para o sabugo de milho carbonizado produzido e também para o carvão ativado comercial utilizado como referência neste trabalho. Contudo, é preciso lembrar que o modo de preparo do sabugo de milho neste trabalho não contemplou nenhuma forma de ativação, ao contrário daqueles citados. Além disso, as estruturas iniciais dos materiais precursores podem ser diferentes. Quanto ao carvão ativado comercial, nada se pode afirmar sobre qual o material precursor lhe deu origem e nem mesmo qual a forma de obtenção e ativação.

Os microporos presentes nos carvões ativados são os principais contribuintes para a adsorção de moléculas menores, fornecendo a maior quantidade de sítios ativos. Contudo, longos caminhos a serem percorridos pelo adsorvato unicamente através de microporos torna o processo de adsorção mais lento pela possibilidade de bloqueio dos poros. Assim, os mesoporos desempenham um papel fundamental na difusão e transporte do adsorvato no interior do adsorvente.

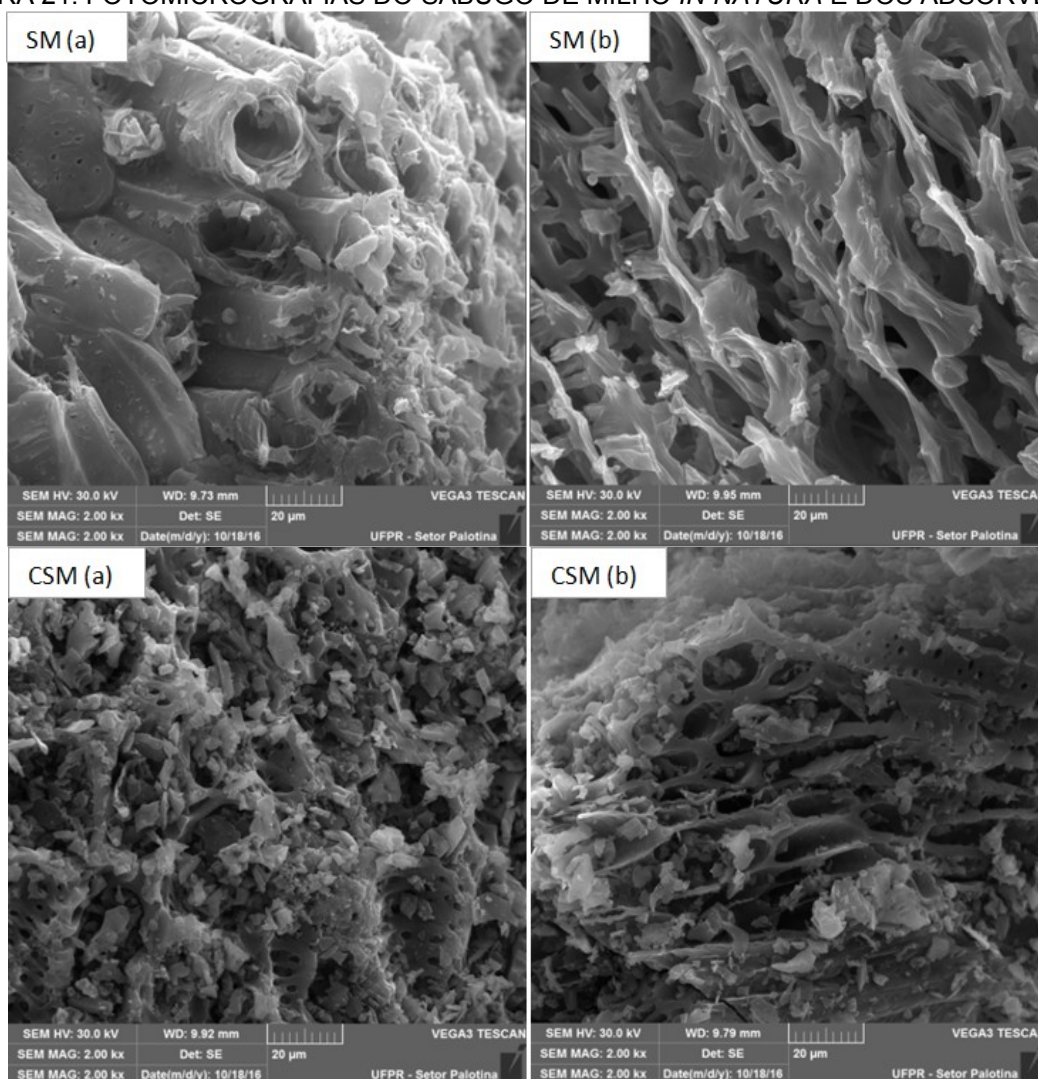
Outros estudos com diferentes tipos de biomassa também resultaram em carvões ativados com micro e mesoporos. Alves et al. (2015) produziram carvão ativado a partir de endocarpo de coco, comparando-o com o carvão ativado comercial (marca não citada). O material em estudo foi ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água. A pirólise ocorreu sob temperatura controlada de 780°C por 40 minutos. Como resultado da caracterização por BET, obtiveram isotermas do tipo I para o carvão de endocarpo de coco, caracterizando material microporos (S_{BET} : $1172 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; V_P : $0,5015 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e \varnothing_P : 24 \AA), com adsorção em monocamada. Já o carvão ativado, apresentou histerese, indicando material mesoporoso (S_{BET} : $926 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; V_P : $0,2985 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e \varnothing_P : 27 \AA).

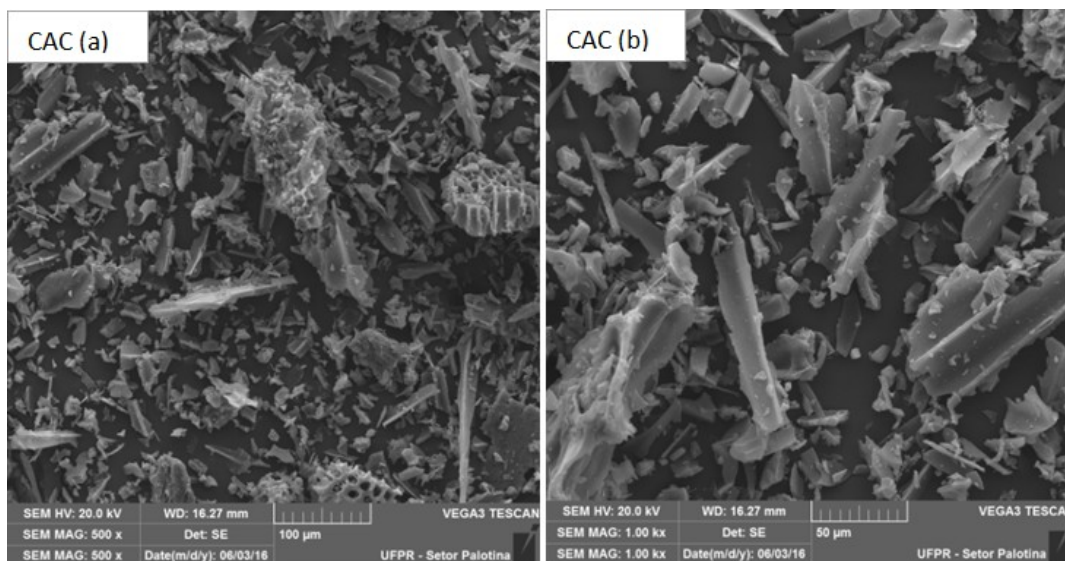
Nobre et al. (2015) prepararam carvão ativado utilizando serragem de maçaranduba. O material foi carbonizado a 500 °C e ativado fisicamente com CO₂, seguido de pirólise a 850 °C por 1 h. O material obtido foi caracterizado por fisissorção de BET e apresentou alta adsorção de N₂ sob baixas pressões, indicando ser um material microporoso, apesar de apresentar histerese, o que justifica também a presença dos mesoporos observados. A área superficial foi de 697,30 m² e volume total de poros 0,986 cm³ g⁻¹.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para investigar a morfologia das superfícies do sabugo de milho *in natura*, do carvão obtido e do carvão ativado comercial (Figura 21).

FIGURA 21: FOTOMICROGRAFIAS DO SABUGO DE MILHO *IN NATURA* E DOS ADSORVENTES





Sabugo de Milho *in natura* (a e b); Sabugo de Milho Carbonizado (a e b) e Carvão Ativado Comercial (a e b).

FONTE: a autora (2016).

Nas micrografias referentes ao sabugo de milho *in natura* observa-se uma estrutura tubular fina predominantemente aglomerada (a), contendo alguns pequenos poros visíveis e uma estrutura longa e fibrosa (b).

Nas micrografias do sabugo de milho carbonizado (a e b) nota-se uma maior quantidade de poros dispersos por toda a estrutura que aparentam ter formato de anéis. Em relação ao SM, nota-se que o descolamento das fibras em consequência da carbonização do material pode ter promovido um aumento da capacidade de adsorção, em função do aparecimento de fissuras entre as fibras, que podem servir de passagem para o ORF, favorecendo o acesso de suas moléculas aos meso e microporos, promovendo adsorção de maior quantidade de AGL.

Em comparação com o trabalho de Ramos (2013), estas características também foram observadas em suas amostras, mais especificamente na fração contendo a medula do sabugo de milho. Em seu trabalho, os sabugos de milho foram analisados *in natura*, sem qualquer tratamento de ativação, apenas moagem e segregação das diferentes granulometrias, observando o formato e a composição de cada parte de sua estrutura. Alves (2012) preparou carvão ativado de sabugo de milho por ativação química com H_3PO_4 e carbonização a 350 °C. As micrografias obtidas por MEV indicaram a presença de micro e mesoporos, com estrutura em anéis interligados em rede, semelhante ao encontrado no presente trabalho, porém, com estrutura mais definida.

4.1.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Nesta análise foi possível identificar de modo semiquantitativo quais são os elementos que compõem a superfície dos materiais analisados. A estimativa deste percentual está relacionada na Tabela 15.

TABELA 15: ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NOS CARVÕES

Amostras	C (%)	O (%)	Mg (%)	Si (%)	Cl (%)	K (%)
SM	54,29	43,28			0,08	2,37
SMC	85,58	12,43	0,17	0,21	0,35	1,40
CAC	94,04	5,58	0,13	0,18		

FONTE: a autora (2016).

Embora este método de análise seja diferente do método de Análise Elementar (citado em algumas referências, mas não realizado neste projeto), verifica-se que os valores encontrados em ambas as análises são aproximados (vide seção 2.4.1.2 - Tabela 8). Os resultados expressos na Tabela 15 resultam da média de quatro regiões amostradas no espectro de EDS de cada amostra.

O sabugo de milho *in natura* apresentou uma quantidade consideravelmente elevada de carbono (54,29 %), o que implica ser uma boa matéria-prima para produção de carvões. A quantidade deste elemento químico em um material indica sua capacidade de se tornar uma estrutura altamente porosa.

Esta informação se confirma ao verificar a porcentagem de carbono na amostra de sabugo de milho carbonizado (SMC) que chegou a 85,58 %. Apesar de este material carbonizado não ter sido submetido a nenhum processo de ativação para exposição dos poros, é possível afirmar que apresentou bons resultados, em comparação ao carvão ativado comercial que possui 94,04 % de carbono.

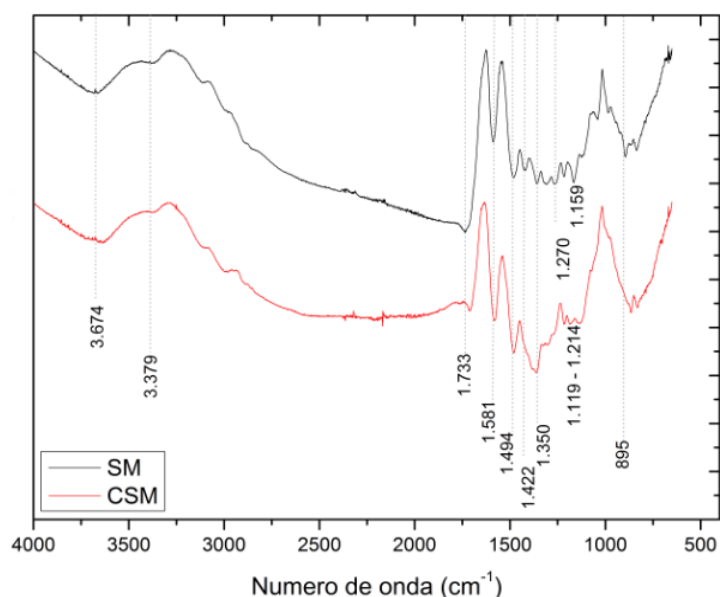
Também foram encontrados outros elementos químicos nas amostras, ainda que em pequena quantidade, como o magnésio, potássio, silício e cloro. Provavelmente Mg e K sejam macronutrientes presentes na espiga de milho e estejam combinados na forma de óxidos na superfície das amostras de carvão, contribuindo inclusive com a formação do caráter básico de suas superfícies. Em função disso, pode-se levar em consideração, ainda, a hipótese de que o potássio e o magnésio, na forma de óxidos, participem de reações de neutralização dos ácidos graxos livres presentes no óleo residual de fritura.

O Cl também é considerado um micronutriente das plantas, contudo, sua presença nos carvões tende a favorecer um caráter ácido. Há também a possibilidade de ser proveniente do uso de pesticidas organoclorados durante o cultivo da planta. Já o Si, possivelmente seja proveniente dos minerais presentes nos materiais precursores de cada carvão. Tanto o Si como o Mg podem estar presentes na forma de cinzas nas amostras, como encontrado por Kikuchi et al (2006).

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros obtidos para o sabugo de milho *in natura* (SM) e para o sabugo de milho carbonizado (SMC) estão apresentados de modo sobreposto, juntamente com os resultados do número de onda das bandas e suas atribuições, na Figura 22.

FIGURA 22: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO SABUGO DE MILHO IN NATURA E DO SABUGO DE MILHO CARBONIZADO.



FONTE: a autora (2016).

Em materiais lignocelulósicos, é possível identificar uma banda larga na região 3700-3000 cm⁻¹, que normalmente atribui-se a um estiramento O-H característico de fibras naturais. Nesta Figura 22, estas bandas foram observadas entre 3.674 e 3.379 cm⁻¹. Quando associada a ácidos carboxílicos, normalmente esta banda apresenta-se entre 2.400 a 3.400 cm⁻¹. Nos gráficos obtidos tanto para SM como para SMC este pico mostra-se com uma intensidade baixa e parece

abranger os picos de estiramento da ligação C-H sp^2 e sp^3 de anéis aromáticos que normalmente aparecem nesta mesma faixa (3.050 a 3.010 cm^{-1}).

Na faixa de 1.030 a 1.740 cm^{-1} encontram-se várias bandas bem próximas umas das outras. Em 1.733 cm^{-1} há um o sinal de C=O característico de grupos aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos ou de ésteres contendo carbonila livre. Em 1.581 cm^{-1} , a ligação C=C de anel aromático típico de lignina. Em 1.422 cm^{-1} observa-se na amostra de SM o sinal da ligação COO- que pode ser de ácidos carboxílicos ou também de ligações C-H de celulose ou lignina (1.462 a 1.425 cm^{-1}). Também um sinal em 1.318 cm^{-1} que pode ser de amina aromática primária ou secundária. Na amostra de SMC estes dois picos parecem se agrupar em aproximadamente 1.350 a 1.366 cm^{-1} e estes sinais podem ser de estiramento de C-O ou de deformação de ligações C-H ou N-H (DOVBESHKO et. al, 2000; SMIDT e MEISSEL, 2007; PAVIA, 2010; SCHEUFELE, 2014).

Em 1.270 cm^{-1} , há ligação C-O de ácidos carboxílicos. Próximo a 895 cm^{-1} observa-se a ligação C-O-C para fora do plano, que podem ser as ligações β -(1-4)-glucosídicas, presentes na celulose.

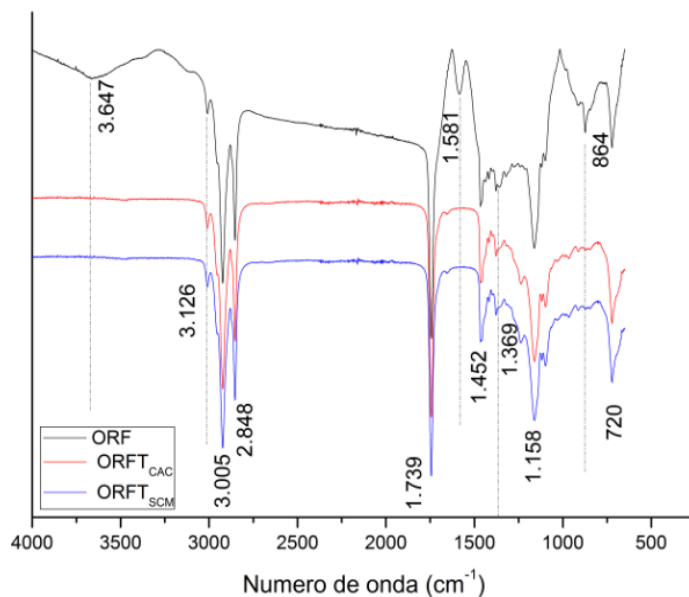
Na amostra de SM, há um pequeno pico em 1.166 cm^{-1} que seria deformação assimétrica de C-O-C de hemicelulose e celulose. Nesta mesma faixa, estes picos parecem se agrupar indicando uma deformação da estrutura inicial, provavelmente pela degradação destas moléculas após a carbonização do material.

A presença de grupos básicos, como oxigênio e nitrogênio, na amostra de SMC indica que o adsorvente em estudo pode ter facilidade para a adsorção de compostos com caráter ácido (DOVBESHKO et. al, 2000; SMIDT e MEISSEL, 2007; PAVIA, 2010; SCHEUFELE, 2014).

Na Figura 23 estão os espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras de ORF analisados antes e depois do processo de adsorção.

Os espectros apresentam constatações das características típicas de moléculas de ésteres. As bandas que se formam na faixa de 3.000 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações do tipo estiramento de alcanos de hibridização sp^3 . Em ambos os gráficos, estas bandas ficaram bem evidentes (2931 cm^{-1} (a) e 2915 cm^{-1} (b)).

FIGURA 23: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA ANTES E APÓS TRATAMENTO COM OS ADSORVENTES



FONTE: a autora (2016).

Em 3.647 cm^{-1} nota-se uma banda na amostra de ORF que não é mais vista nas amostras de ORFT_(CAC E SMC). Esta banda pode ser atribuída à ligação O-H de ácidos carboxílicos ou de água, que pode estar presente no material. É importante citar que o desaparecimento desta banda nas amostras tratadas com adsorventes pode indicar que houve a eliminação de ácidos graxos durante o processo de adsorção.

Um pequeno pico também aparece inicialmente em 3.126 cm^{-1} na amostra de ORF e desaparece nas amostras tratadas. Este sinal pode ser referente aos estiramentos das ligações C-H que podem ter sido incorporados na longa faixa de 2.848 a 3.005 cm^{-1} que apareceu em ambos os espectros e que normalmente se atribui a ligações C-H de metilenos alifáticos ($2.850 - 2.920\text{ cm}^{-1}$) ou a ligações C-H de lipídios (2.925 cm^{-1}).

O pico em 1.730 cm^{-1} manteve-se em ambos os espectros. Trata-se de grupamentos ácidos carboxílicos, uma vez que pode ser observada a banda do O-H em 3.647 cm^{-1} (DOVBESHKO et. al, 2000; SMIDT e MEISSEL, 2007; PAVIA, 2010).

Também aparecem pequenos picos em 1.374 e 1.382 cm^{-1} referentes aos grupos metila. Na faixa de 1.630 a 1.810 cm^{-1} podem ser comumente observadas ligações C=O referentes a aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, anidridos ou cloretos ácidos (PAVIA, 2010). Assim, considerando ambos os

espectros obtidos, em 1.749 cm^{-1} observou-se um estiramento C=O característico de éster alifático de cadeia normal.

Em 1.581 cm^{-1} , um pequeno pico é visto na amostra de ORT e deixa de existir nas amostras de óleo tratado com ambos os adsorventes. Este pico pode ser relacionado à presença de grupos NH_2 de possíveis compostos proteicos presentes no óleo vegetal. No caso da presença de aminas, outra banda aparece em torno de 800 cm^{-1} , que se refere aos dobramentos N-H fora do plano. O não aparecimento destes picos nas amostras de ORFT pode ser atribuído à eliminação deste composto no processo de adsorção por alguma forma de interação com os adsorventes (PAVIA, 2010).

Os picos de amina secundária são condizentes com os picos observados no espectro da Figura 23, pois em $3.500 - 3.300\text{ cm}^{-1}$ encontram-se os estiramentos N-H, os dobramentos de N-H surgem em 1.500 cm^{-1} , uma dobramento para fora do plano em torno de 800 cm^{-1} e os estiramentos C-N ocorrem na faixa de 1.350 a 1.000 cm^{-1} . O fato de não terem aparecido nas amostras de ORFT pode significar a interação da amina com algum outro grupo funcional, tornando-a uma amina terciária, que não apresenta estiramentos N-H (PAVIA, 2010).

Podem-se citar ainda as bandas encontradas em 1.452 cm^{-1} referente aos dobramentos do grupo metileno CH_2 , que saem normalmente em 1.465 cm^{-1} ou referentes à ligação C-O-H da cadeia do éster que compões majoritariamente os óleos vegetais. Em 720 cm^{-1} aparecem bandas típicas do dobramento tipo *rocking* associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta, também denominada de “banda de cadeia longa” (PAVIA, 2010; SANTOS, 2011).

O estiramento C-O, ou deformação de C-H aparece como duas ou mais bandas, uma mais forte e mais larga do que a outra, ocorre na faixa de 1.300 a 1.000 cm^{-1} . O pico em 1.241 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento C-O que ocorre na faixa de 1.320 a 1.210 cm^{-1} . Na faixa de 1.250 a 1.020 cm^{-1} pode ser observada a ligação C-O de ésteres. No caso de ésteres alifáticos estes picos podem sair entre $1.070 - 1.150\text{ cm}^{-1}$. No caso de moléculas aromáticas, serão duas bandas em $1.200 - 1.275\text{ cm}^{-1}$ e $1.020 - 1.075\text{ cm}^{-1}$. Nas amostras de ORF e ORFT observou-se estes picos em 1.158 cm^{-1} e 1.083 cm^{-1} . Próximo a 1.000 e 1.300 cm^{-1} pode ser observado uma banda relativa à ligação C-O de alcoóis, éteres, ácidos carboxílicos. Em conformidade com esta informação, observou-se em ambos os espectros um pico intenso referente ao estiramento da ligação C-O em 1.159 cm^{-1} . Descarta-se a

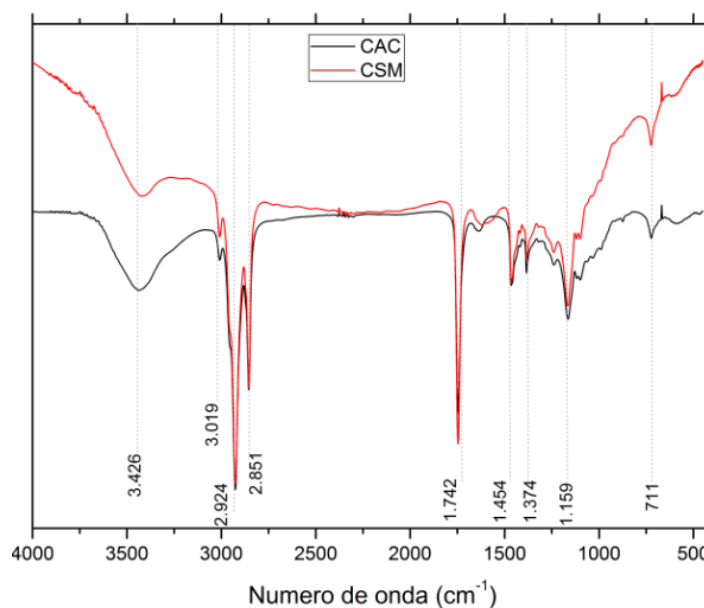
possibilidade de estes picos se referirem a alcoóis e éteres, uma vez que não são esperados na composição dos óleos vegetais.

E suma, como pode ser observado, alguns picos que inicialmente apareciam na amostra de óleo residual bruto deixou de existir após seu tratamento com ambos os adsorventes. Destacam-se os sinais que mostram o desaparecimento da banda de O-H de ácido carboxílico e de grupamentos aminas.

Na Figura 24 estão expressos os espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras de SMC e CAC impregnados com ORFT, obtidos após a etapa de filtração. Ambos os espectros apresentaram picos em números de onda muito próximos entre si. Pelos sinais observados, nota-se que houve predominância da amostra de ORFT em vez dos carvões. Em torno de 3.426 cm^{-1} destaca-se, em ambos os espectros, uma ligação O-H que, da mesma forma como na Figura 23, sugere-se que seja hidroxila de ácidos carboxílicos, que normalmente aparece em 2.400 a 3.400 cm^{-1} .

Entre 2.851 e 2.931 cm^{-1} notou-se ligações de estiramento de ligações C-H de carbono sp^3 ; em torno de 1.740 e 1.750 cm^{-1} notou-se bandas de C=O, típicas de éster; em 1.366 a 1.486 cm^{-1} foram observados picos característicos do dobramento de ligações CH_3 ou de CH_2 .

FIGURA 24: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO – SMC E CAC IMPREGNADOS COM ORF.



FONTE: a autora (2016).

Em 1.159 cm^{-1} notou-se sinal de estiramento C-N e em $703 - 719\text{ cm}^{-1}$ pode ser apontado como ligação C-H fora do plano. Contudo, se houve, de fato, a predominância do óleo vegetal nestas análises, então, da mesma forma como da Figura 23, na faixa de 1.250 a 1.020 cm^{-1} a ligação C-O pode ser atribuída a ésteres. No caso de ésteres alifáticos estes picos podem sair entre $1.070 - 1.150\text{ cm}^{-1}$ (DOVBESHKO et. al, 2000; SMIDT e MEISSEL, 2007; PAVIA, 2010).

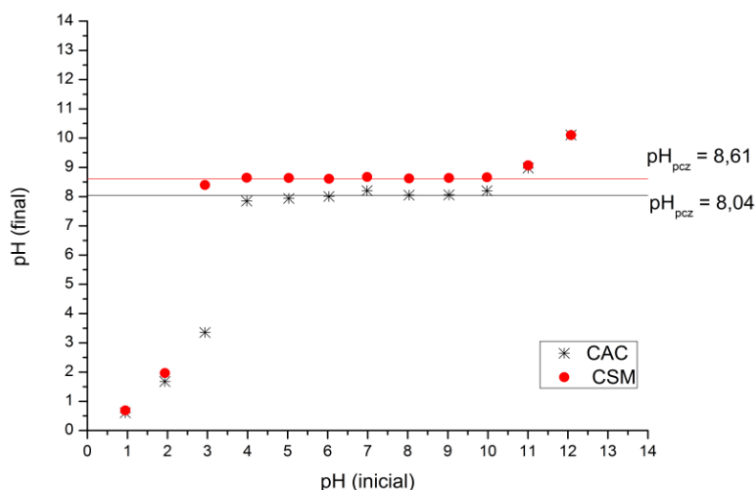
Estes picos e bandas não definem, de fato, a estrutura dos compostos, mas sugerem os tipos de ligações presentes e auxiliam nas suposições. Assim, é possível que existam compostos carbonílicos, carboxílicos e nitrogenados em ambas as amostras.

4.1.5 Análise de pH - PCZ

Os resultados obtidos na análise de determinação do pH no ponto de carga zero (PCZ) estão expressos na Figura 25. A análise do pH_{PCZ} indicou o valor de pH no qual os adsorventes apresentaram carga nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas foi igual ao número de cargas negativas.

No processo de adsorção, quando o pH da solução em que está presente o adsorvato é menor do que o pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície deste ficará carregada positivamente, atraindo preferencialmente substâncias de caráter básico. Do contrário, se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície deste ficará carregada negativamente, favorecendo a atração de substâncias de caráter ácido.

FIGURA 25: VALORES DE pH_{PCZ} DOS ADSORVENTES.



FONTE: a autora (2016).

O pH_{PCZ} foi calculado a partir da média aritmética dos pontos que se mantiveram constantes para o pH final. O valor encontrado para os adsorventes utilizados foram 8,04 para o CAC e 8,61 para o SMC. Ambas as amostras apresentaram, portanto, uma superfície com caráter básico, como o esperado, uma vez que o objetivo deste projeto é promover a adsorção de moléculas de ácidos graxos livres presentes no óleo residual de fritura, reduzindo assim, seu índice de acidez.

Ainda que a diferença tenha sido pequena, nota-se que o SMC apresentou uma superfície ainda mais básica que o CAC. Esta basicidade é dada em função da composição de cada material, ou seja, dos grupos funcionais presentes em suas estruturas superficiais. Assim, pode-se sugerir que o SMC tenha maior afinidade por ácidos graxos livres do que o CAC.

4.1.6 Teor de Umidade e Teor de cinzas

Os resultados das análises de teor de umidade e teor de cinzas estão expressos na Tabela 16.

TABELA 16: TEOR DE UMIDADE E DE CINZAS DO SM E DOS ADSORVENTES

	SM	SMC	CAC
Teor de Umidade (%)	7,2363	5,3513	5,6724
Teor de Cinzas (%)	1,9549	5,1037	13,2919

FONTE: a autora (2016).

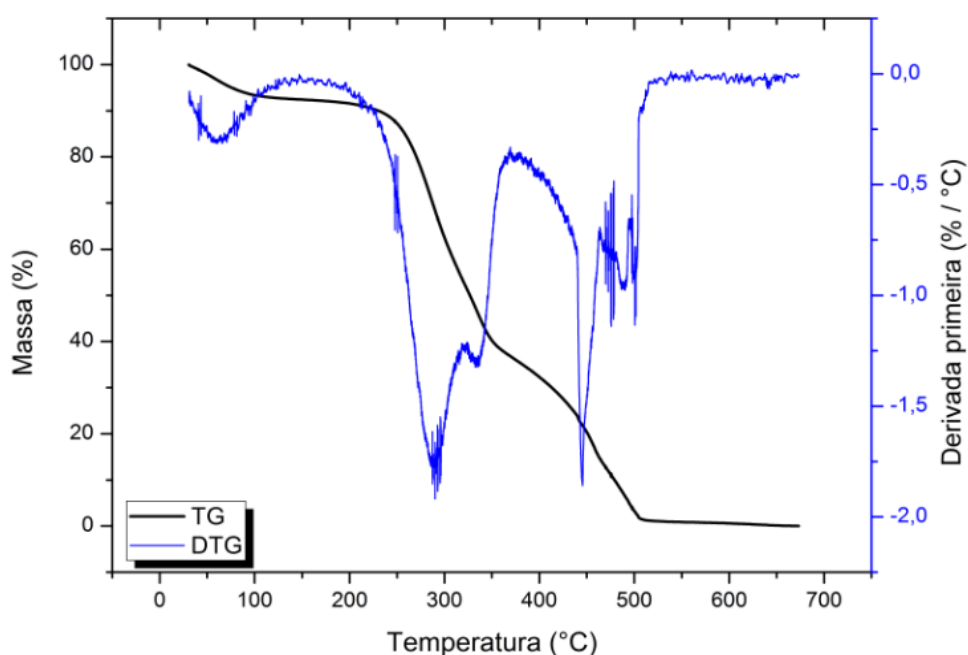
Estes resultados obtidos são comparáveis aos observados na literatura (seção 2.4.1.2), onde são citados valores de umidade e de cinzas para o SM na faixa de 6 a 11 % e de 0,70 a 1,4 %, respectivamente. Para os carvões de sabugo de milho igualmente não ativados, foram encontrados valores iguais a 5,40 % e 6,96 %, nesta ordem. E por fim, para o CAC, embora não sejam conhecidos os materiais precursores, os valores relatados foram de 9,67 % e 15,20 %, respectivamente para teores de umidade e de cinzas, possivelmente devido ao processo de ativação ao qual o material tenha sido submetido ou ao tipo de material precursor utilizado.

Levando-se em conta que não foi feito qualquer tipo de controle de tempo e temperatura de pirólise da biomassa, o teor de cinzas resultante no SMC é relativamente baixo, não atuando como um fator negativo no processo de adsorção.

4.1.7 Termogravimetria

Nesta análise foi medida a estabilidade térmica por meio da porcentagem de variação da massa do sabugo de milho *in natura* em função do aumento da temperatura durante a carbonização deste material. Na Figura 26 observa-se a curva de termogravimetria (TG) e sua derivada primeira (DTG).

FIGURA 26: CURVAS DE TG E DE DTG DO SABUGO DE MILHO *IN NATURA*.



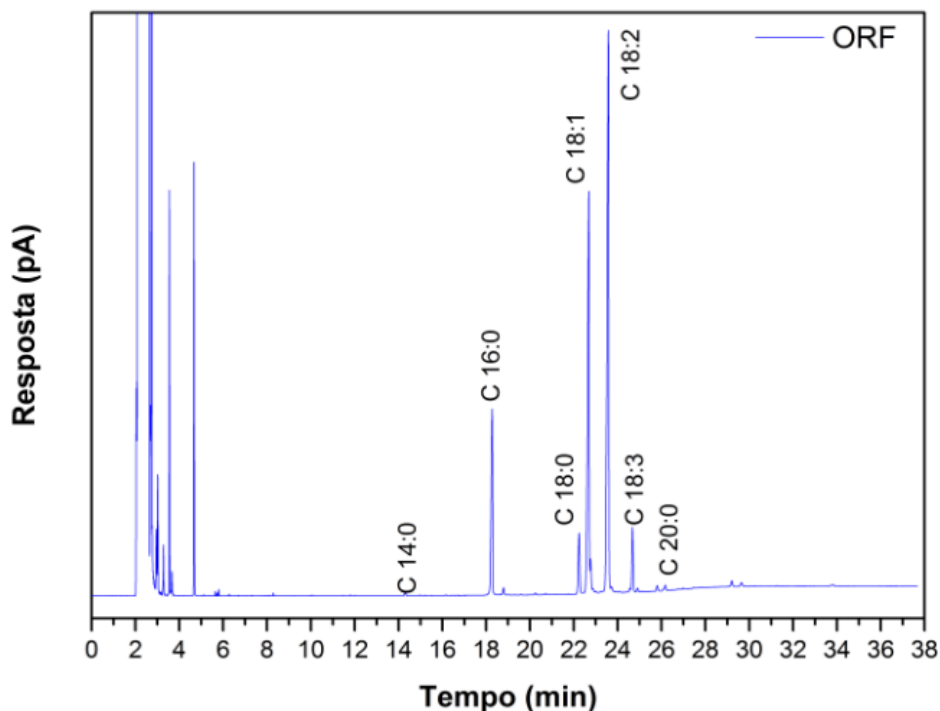
FONTE: a autora (2016).

Nota-se que houve perda de massa (cerca de 8 %) entre 50 e 100 °C, fenômeno atribuído à eliminação de água durante o aquecimento inicial. Por volta de 275 a 375 °C observa-se um novo pico, mais acentuado, referente à pirólise da celulose e hemicelulose, com perda de aproximadamente 65 % de massa. Por fim, em temperaturas mais altas, entre 425 e 550 °C, outros picos surgem indicando a pirólise da lignina, com um percentual próximo a 98 % de massa degradada. Outros compostos de menor proporção em massa também são eliminados durante este processo, como citado na seção 2.4.1.2.1. O percentual que restou, cerca de 2 % se refere, então, ao teor de cinzas do material. Este valor está coerente com aquele obtido na análise de teor de cinzas do SMC, cerca de 5 %. Para esta amostra carbonizada, não foi feito um controle de tempo nem de temperatura de carbonização. Ainda assim, foi possível alcançar baixos valores de teor de cinzas, conforme desejado.

4.1.8 Perfil de éster e diâmetro molecular

Pela análise da composição do óleo residual de fritura realizada antes e após o tratamento com o sabugo de milho carbonizado, foi possível verificar a presença majoritária dos ácidos graxos relacionados na Figura 27 e Tabela 17:

FIGURA 27: CROMATOGRAMAS DE ORF ANTES DO TRATAMENTO COM ADSORVENTES.



FONTE: a autora (2016).

TABELA 17: PERFIL DE ÉSTERES DA AMOSTRA DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.

		ORF		Valores de AR (%) na Literatura	
Molécula de ácidos graxos		TR (min)	AR (%)	SOUZA; MATSUSHITA e VISENTAINER (1998)	TANAMATI et al (2010) ²
C14:0	Mirístico	14,303	0,22	0,10	-
C16:0	Palmítico	18,268	12,05	12,37	8,709
C18:0	Estearico	22,240	4,33	9,61	3,042
C18:1	Oleico	22,682	32,20	40,85 [*]	24,327
C18:2	Linoleico	23,570	43,26	32,59 [*]	38,322
C18:3	Linolênico	24,675	3,77	2,79 [*]	3,515
C20:0	Araquídico	25,802	0,34	0,42	0,206

TR: Tempo de resposta; AR: área relativa. ¹ Tempo de fritura de 50 h; ² Número de frituras, 5; * Soma de isômeros.

FONTE: a autora (2016).

Para a identificação dos ácidos graxos em cada molécula, os picos dos cromatogramas foram confrontados com resultados obtidos de amostras padrão, compostas por uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados. As moléculas observadas mostraram-se coerentes com o que fora encontrado na literatura no que se refere aos valores de áreas relativas dos picos.

Da mesma forma, em termos de composição, nesta amostra foram identificados os mesmos ácidos graxos citados por LEUNG e GUO (2006) e por ROSSET (2011), levando-se em consideração que, possivelmente, esta amostra trata-se de uma mistura de diversos tipos de óleos vegetais, visto que fora coletada de diferentes estabelecimentos comerciais, sem conter identificação do tipo de óleo por eles utilizados.

A partir do conhecimento de quais ácidos graxos compunham o ORF, foi possível utilizar duas ferramentas adicionais com o objetivo de simular e estimar o tamanho e geometria destas moléculas de ácidos graxos, relacionando-os com o diâmetro de poros do adsorvente em estudo e com a capacidade de adsorção em monocamada, com o intuito de prever se sua entrada nos poros do adsorvente seria possível ou se os ácidos graxos permaneceriam somente adsorvidos na superfície dos adsorventes.

As dimensões das moléculas de ORF reconhecidas na análise de perfil de ésteres foram estimadas, inicialmente, pelo método de minimização de energia MMFF94 (Tabela 18) e, posteriormente, pelo método de HARTREE-FOCK (HF). Contudo, para este método, utilizou-se para análise apenas o ácido oleico que, apesar de ser o segundo mais abundante na amostra, foi o mais facilmente obtido para os testes no laboratório.

Avaliando os resultados obtidos para o primeiro método de simulação, em comparação com o diâmetro médio de poros (SMC: 27,50 Å; CAC: 25,3 Å (Tabela 14)), verifica-se que, aparentemente, é possível que os AGL's tenham difundido no interior de seus poros já que a maior dimensão observada foi de 26,6 Å para os AGL's lineares (ex. C20:0), e para os não lineares (insaturados) aproximadamente 14,5x7,6 Å (Oléico - C18:1) e 14,2x6,8 Å (Linoléico - C18:2) que, inclusive, são os que aparecem em maior quantidade (aproximadamente 75%).

TABELA 18: DIMENSÕES DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA, ESTIMADAS PELO MÉTODO COMPUTACIONAL MMFF94.

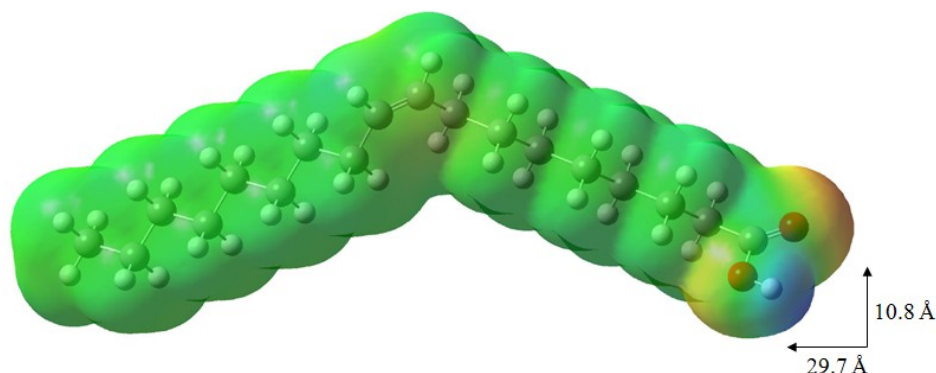
Molécula de ácidos graxos		d_{long}^a (Å)	$d_{\text{méd}}^b$ (Å)
		Dimensões	
C14:0	Mirístico	19,4	2,2
C16:0	Palmítico	22,0	2,2
C18:0	Estearico	24,1	2,2
C18:1	Oleico	14,5	7,6
C18:2	Linoleico	14,2	6,8
C18:3	Linolênico	10,8	8,7
C20:0	Araquídico	26,6	2,2

^a Diâmetro longitudinal (Å); ^b Diâmetro médio (Å);
FONTE: a autora (2016).

Entretanto, ao avaliar as dimensões e estrutura molecular do ácido oléico, segundo composto majoritário, através do método computacional de HARTREE–FOCK (HF), verificou-se um tamanho ainda maior para esta molécula, uma vez que nesta análise levou-se em consideração todo o espaço teórico ocupado pela “nuvem” de elétrons nela existentes, ou seja, através desse método semi-empírico, considera-se a molécula como um todo (núcleos, ligações e elétrons).

Na Figura 28 é possível verificar a estrutura tridimensional da molécula do ácido oleico (Ácido octadec-9-enóico) com sua conformação *cis* preferencial, altura total de 10,8 Å e comprimento total de 29,7 Å, levando em consideração a “nuvem” eletrônica de toda a molécula.

FIGURA 28: ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DO ÁCIDO OLEICO.

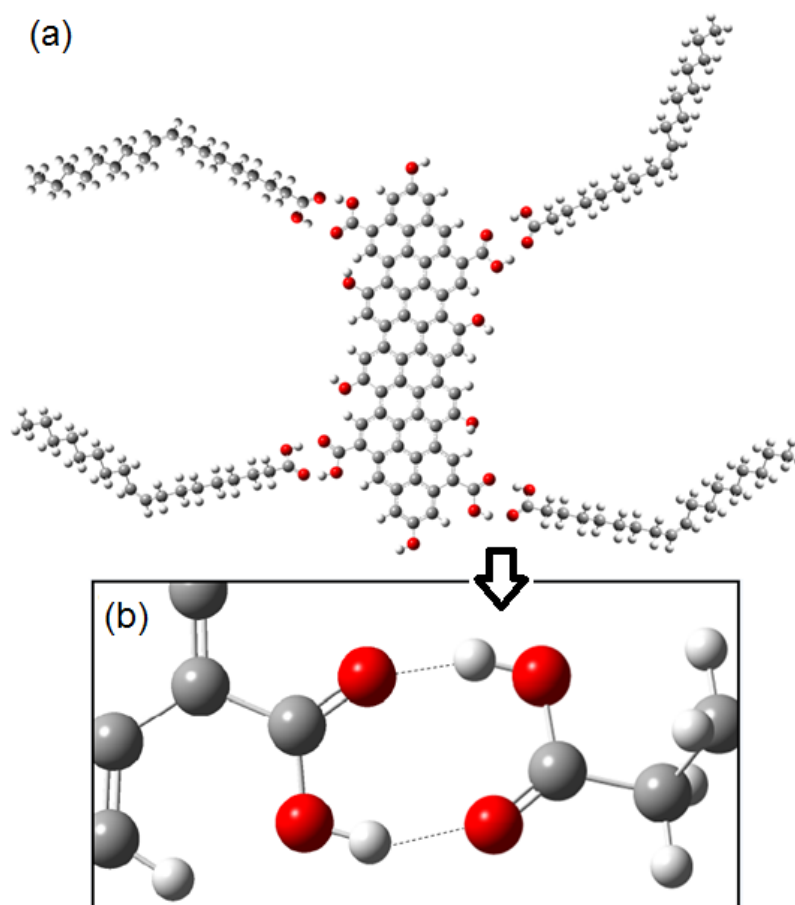


FONTE: a autora (2016).

Comparando estas dimensões com aquelas observadas pelos métodos de B.E.T. e B.J.H (seção 4.1.1) para o diâmetro médio dos poros dos adsorventes, verifica-se que, no caso do SMC e do CAC, com poros de diâmetros de 27,50 Å e 25,26 Å, respectivamente, esta molécula de ácido oleico não conseguiria adentrar completamente nos poros com tanta facilidade, já que os mesmos são menores do que a molécula de AGL. Para que fosse possível entender completamente como essa molécula interage com o adsorvente, seria necessário conhecer a estrutura molecular correta do mesmo, dessa forma, através de cálculos quânticos, seria possível entender como a molécula interage com o adsorvente.

Supondo ainda uma superfície genérica de um carvão ativado, com seus grupos funcionais ativos interagindo com aqueles da molécula de AGL, pelo mesmo método de análise semi-empírico, observou-se a seguinte interação, conforme esboçado na Figura 29 (a):

FIGURA 29: INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS DE ÁCIDO OLÉICO E A SUPERFÍCIE DO ADSORVENTE



FONTE: a autora (2016).

Ainda que as moléculas do AGL não consigam entrar totalmente nos poros dos carvões, permanecendo apenas em suas superfícies, é possível que estas interações superficiais sejam as responsáveis pelo processo de adsorção da acidez livre no óleo residual de fritura. Na Figura 29 (b) estão indicadas, além das forças fracas de van der Waals, também as interações tipo ligações de hidrogênio (2,8 Å), caracterizando uma ligação de força moderada formadas entre um átomo de hidrogênio de uma molécula de AGL com um átomo de oxigênio de um grupo ativo presente no carvão ativado, e vice-versa. Pode-se sugerir também, no caso da molécula entrar parcialmente nos poros, que esta parte inserida possa fazer a interação com os grupos funcionais presentes no interior do poro da mesma forma como interagiriam na superfície do adsorvente.

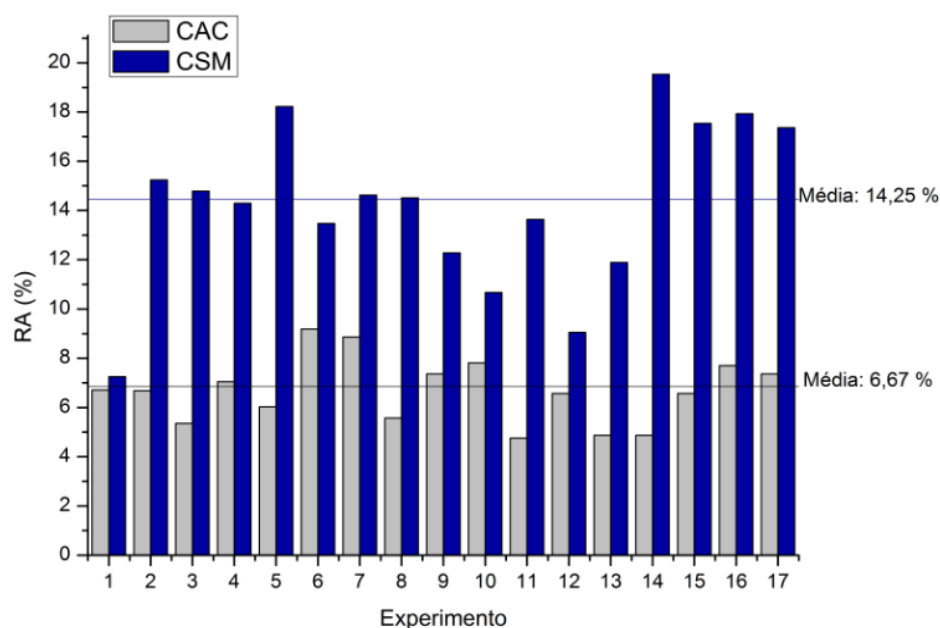
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E ANÁLISE DA REDUÇÃO DA ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

4.2.1 Planejamento experimental - DCCR

Os primeiros testes de adsorção tiveram o objetivo de verificar qual dos 17 experimentos propostos pelo DCCR apresentaria o melhor resultado de redução da acidez do óleo residual de fritura no tempo fixo de 6 h, estabelecido como tempo padrão, tendo em vista o valor inicial de acidez do ORF de 3,84 mg KOH g⁻¹.

Nestes testes, os valores de temperatura do banho-maria Dubnoff, sua velocidade de agitação e a quantidade de adsorvente foram variáveis de acordo com as condições pré-estabelecidas no delineamento experimental (vide Tabela 12). Assim, somente a quantidade de óleo residual de fritura foi mantida fixa em todos os experimentos. A proporção adsorvato:adsorvente variou de 0,09 a 0,15 considerando a menor e maior massa de adsorvente utilizada. As médias dos resultados do índice de acidez expressos em termos de porcentagem de redução da acidez (RA) destes ensaios são mostrados na Figura 30. As titulações foram feitas em triplicata.

FIGURA 30: ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL



FONTE: a autora (2016).

Os resultados indicaram que, para o SMC, o melhor percentual de redução da acidez foi obtido com o **experimento 14** ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $A = 175\text{ rpm}$; $M = 5\text{ g}$), com uma redução máxima de 19,53 %, o que equivale a um índice de acidez de $3,09\text{ mg KOH g}^{-1}$ de óleo.

Em relação ao CAC, o melhor resultado foi obtido com o **experimento 6** ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$; $A = 145\text{ rpm}$; $M = 4,6\text{ g}$), alcançando uma redução menos significativa em relação ao SMC, chegando a apenas 9,19 %, o que equivaleu a um índice de acidez de $3,34\text{ mg KOH g}^{-1}$ de óleo.

A Tabela 19 apresenta a matriz do delineamento experimental contendo os níveis reais de cada fator e as variáveis respostas obtidas quanto à redução da acidez do óleo residual de fritura.

TABELA 19: RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL POR DCCR PARA OS TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO O SMC E O CAC.

Experimentos	Valores Reais			Média RA (%)	
	T (°C)	A (rpm)	m (g)	SMC	CAC
1	17	145	3,40	7,25	6,71
2	23	145	3,40	15,24	6,68
3	17	205	3,40	14,78	5,36
4	23	205	3,40	14,29	7,05
5	17	205	4,60	18,22	6,03
6	23	145	4,60	13,48	9,19
7	17	205	4,60	14,62	8,86
8	23	205	4,60	14,51	5,58
9	15	175	4,00	12,28	7,36
10	25	175	4,00	10,67	7,81
11	20	125	4,00	13,64	4,76
12	20	225	4,00	9,05	6,57
13	20	175	3,00	11,89	4,87
14	20	175	5,00	19,53	4,87
15	20	175	4,00	17,54	6,57
16	20	175	4,00	17,93	7,7
17	20	175	4,00	17,36	7,36

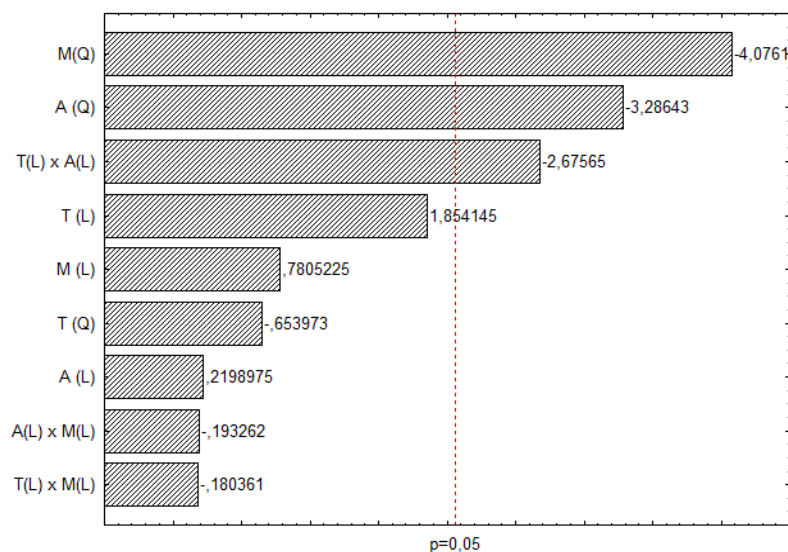
Nota: Em destaque, os dois experimentos que resultaram nas melhores condições de RA (%).
 FONTE: a autora (2016).

Estes resultados foram tratados estatisticamente utilizando-se o programa *Statistica 7.0* para avaliar os efeitos dos fatores e suas interações. Com a ANOVA, buscou-se verificar se o modelo proposto foi válido e se os resultados foram, de fato, significativos ao nível de 95 % de confiança.

4.2.2.1 Testes de adsorção com o carvão ativado comercial (CAC)

Os dados obtidos nos testes utilizando o CAC como adsorvente apresentaram as variáveis Velocidade de Agitação (termo quadrático) e Massa de Adsorvente (termo quadrático) com influência significativa ($p < 0,05$), além da interação entre Temperatura e Velocidade de Agitação de forma linear, de acordo com o diagrama de Pareto da Figura 31 e Análise de Variância (Tabela 19).

FIGURA 31: DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO COM O USO DO CAC



FONTE: a autora (2016).

Nota-se que os fatores Velocidade de Agitação e Temperatura, ambos em termos quadráticos, apresentaram valores negativos, o que determina que o aumento do nível destes fatores tende a diminuir a eficiência da redução de acidez. Da mesma forma, a interação entre a Velocidade de Agitação e a Massa de Adsorvente apresentou valor negativo indicando que qualquer aumento dos seus níveis proporciona uma diminuição direta (linear) na redução da acidez do meio, desfavorecendo o processo.

Considerando que o valor de F calculado para a regressão (Tabela 20) é maior que o valor de F tabelado ($F_{cal} > F_{tab}$), verifica-se que o modelo proposto se ajusta aos dados experimentais, ou seja, são estatisticamente significativos, portanto, o modelo proposto é válido para o processo de adsorção de ácidos graxos livres presentes no óleo residual de fritura utilizando-se o carvão ativado comercial como adsorvente.

TABELA 20: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DOS RESULTADOS DE REDUÇÃO DE ACIDEZ OBTIDOS COM O USO DO CAC.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _(cal)	p-valor
T (L)	4,00030	1	4,00030	3,43785	0,076048
T (Q)	0,49765	1	0,49765	0,42768	0,519347
A (L)	0,05627	1	0,05627	0,04835	0,827811
A (Q)	12,56768	1	12,56768	10,80064	0,003113
m (L)	0,70889	1	0,70889	0,60922	0,442714
m (Q)	19,33350	1	19,33350	16,61517	0,000435
T(L) x A(L)	8,33035	1	8,33035	7,15909	0,013224
T(L) x M(L)	0,03785	1	0,03785	0,03253	0,858383
A(L) x M(L)	0,04346	1	0,04346	0,03735	0,848380
Regressão	45,57595	9	5,06399	4,35199	
Erro Puro	27,92652	24	1,16360		
Total	67,50500	33			

Obs.: Regressão $F_{\text{tab}}(9;24;95\%) = 2,30$; $R^2 = 0,5863$. Valores significativos destacados em negrito.
 FONTE: a autora (2016).

As superfícies de respostas geradas pelo modelo estão mostradas na Figura 32. A partir delas, tendo fixado as melhores condições para os testes com CAC (experimento 6), verifica-se que quando se relaciona a Massa de Adsorvente com a Temperatura, mantendo-se a Velocidade de Agitação constante (32a), os melhores resultados de redução da acidez aparecem em valores intermediários de Massa de Adsorvente combinados com valores elevados de Temperatura.

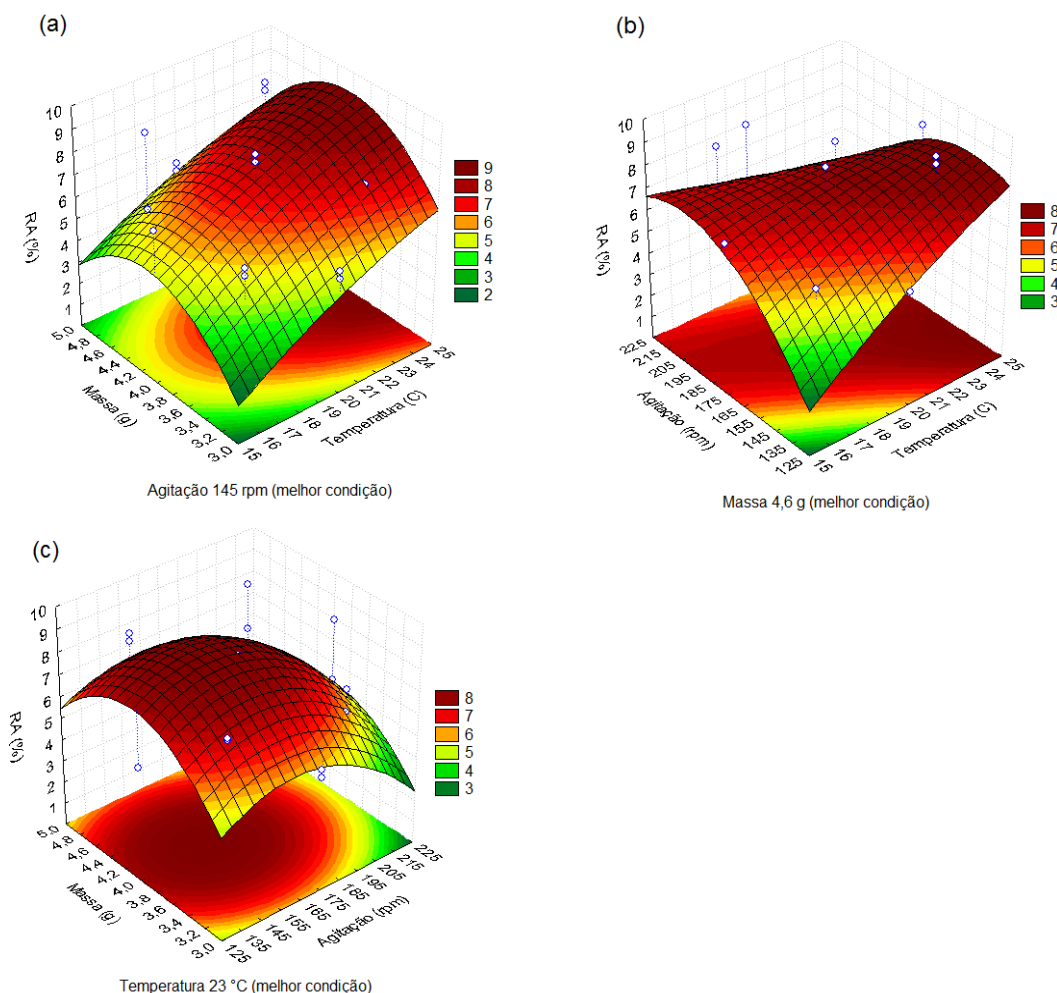
Já na relação entre Velocidade de Agitação e Temperatura (32b), a redução da acidez aumenta ao passo em que a Velocidade de Agitação se mantém abaixo do ponto central e a Temperatura seja aumentada.

Nestas duas situações citadas, possivelmente, o aumento da Temperatura proporcionou maior interação (colisões) entre as moléculas do adsorvato, facilitando o acesso dos ácidos graxos aos mesoporos ou aos sítios ativos do adsorvente. Em contrapartida, a elevação da Velocidade de Agitação do meio de reação pode ter provocado o deslocamento de moléculas já adsorvidas. Assim, velocidade menor ou igual a 145 rpm teria sido suficiente para promover a movimentação necessária para as moléculas acessarem os sítios de adsorção.

Por fim, observando a relação entre Massa de Adsorvente e Velocidade de Agitação, tendo a Temperatura fixada na melhor condição (32c), tem-se que, tanto valores baixos quanto os intermediários de Massa de Adsorvente, em consonância com valores baixos de Velocidade de Agitação, tendem a fornecer melhores resultados de redução da acidez.

Os coeficientes de regressão para a redução da acidez do óleo residual de fritura estão descritos na Tabela 21. Foram considerados efeitos significativos os parâmetros com p-valor menor que 5 ($p < 0,05$).

FIGURA 32: GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDOS COM O USO DO CAC.



FONTE: a autora (2016).

TABELA 21: COEFICIENTES DE REGRESSÃO DA ANOVA OBTIDOS COM O USO DO CAC.

Fatores	Coeficientes	p-valor
Intercepto	-107,823	0,000730
T (L)	2,548	0,059745
T (Q)	-0,017	0,519347
A (L)	0,496	0,000552
A (Q)	-0,001	0,003113
m (L)	22,532	0,003897
m (Q)	-2,630	0,000435
T(L) x A(L)	-0,009	0,013224
T(L) x M(L)	-0,031	0,858383
A(L) x M(L)	-0,003	0,848380

Obs.: Valores significativos destacados em negrito.

FONTE: a autora (2016).

A partir destes dados, o modelo matemático de segundo grau que descreve os efeitos da RA das amostras analisadas com CAC e que representa o planejamento proposto, foi calculado pela Equação 7.1 (proveniente da Equação 7 do item 3.3 anterior).

$$RA (\%) = -107,823 + 2,548T + (-0,017)T^2 + 0,496A + (-0,001)A^2 + 22,532M + (-2,630)M^2 + (-0,009)TA + (-0,031)TM + (-0,003)AM \quad (7.1)$$

$$RA (\%) = 9,95$$

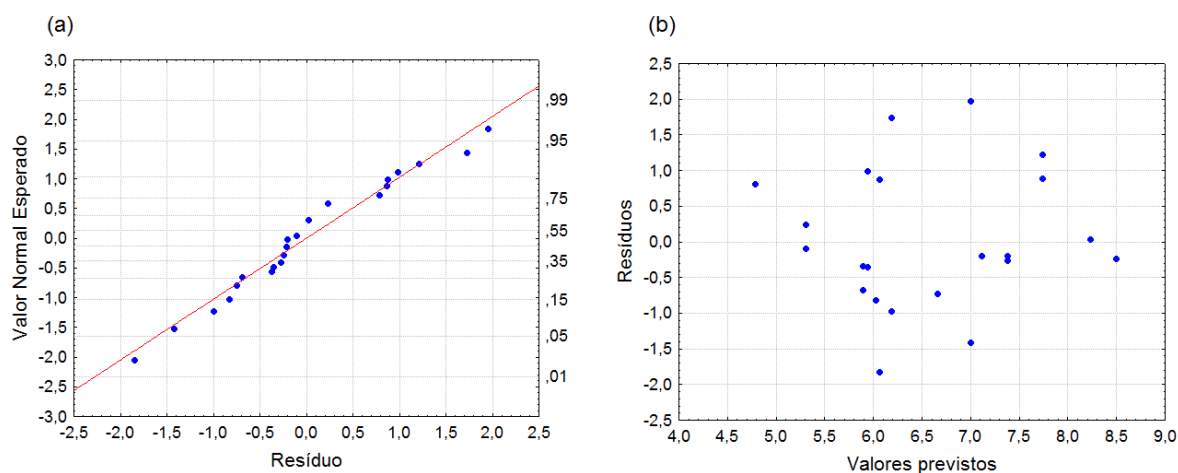
Comparando este valor teórico obtido pelo modelo matemático com aquele observado experimentalmente, encontrou-se um erro de 8,26 %.

Este valor demonstra a relação entre os resultados obtidos e, embora não seja um valor alto, confirma o valor baixo do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,5863$), que está relacionado aos resultados não tão satisfatórios para todo o processo de adsorção utilizando o CAC como adsorvente. Em outras palavras, o modelo proposto não descreve adequadamente os resultados obtidos.

Também levou-se em consideração os gráficos que demonstram a dispersão dos resíduos em função dos resultados obtidos e constatou-se que eles apresentaram uma distribuição normal (Figura 33a) e ajuste satisfatório ao longo de uma reta normal, sem apresentar *outliers* (valor atípico, incoerente). A dispersão dos

dados foi igualmente satisfatória (Figura 33b), mostrando-se aleatória e distribuída de modo independente, sem demonstrar interferências ou sinais de tendências.

FIGURA 33: GRÁFICOS DE DISPERSÃO DOS RESÍDUOS OBTIDOS COM O USO DO CAC.

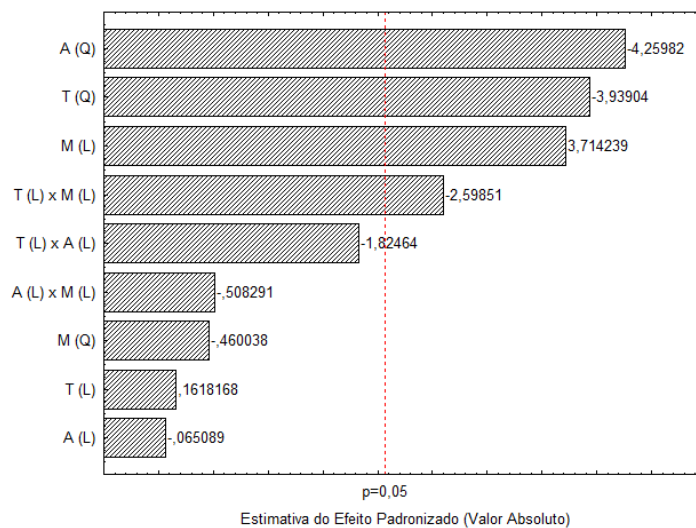


FONTE: a autora (2016).

4.2.2.2 Testes de adsorção com o carvão ativado comercial (CAC)

Em relação aos dados do SMC, os valores que apresentaram p-valor inferior a 5 % foram considerados significativos ao nível de confiança estabelecido, sendo eles atribuídos às variáveis Temperatura (termo quadrático), Velocidade de Agitação (termo quadrático) e Massa (termo linear), como esboça o diagrama de Pareto (Figura 34) e a Tabela 22, onde estão apresentados os resultados da Análise de Variância.

FIGURA 34: DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO COM O USO DO SMC



FONTE: a autora (2016).

Neste diagrama evidenciam-se os fatores significativos para este processo. Nota-se que os fatores Velocidade de Agitação e Temperatura, ambos em termos quadráticos, apresentaram valores negativos, o que determina que o aumento de seus níveis gera diminuição da eficiência da redução de acidez. Já o fator Massa de Adsorvente apresentou valor positivo indicando que qualquer aumento dos seus níveis proporciona elevação direta na redução da acidez do meio. Também a interação entre Temperatura e Massa de Adsorvente, em suas formas lineares, se mostrou significativa, porém, de modo negativo, ou seja, seu aumento gerou diminuição da variável resposta. Uma interação entre duas variáveis gera um efeito secundário que caracteriza o sinergismo entre os dois fatores em questão.

TABELA 22: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DOS RESULTADOS DE REDUÇÃO DE ACIDEZ OBTIDOS COM O USO DO SMC.

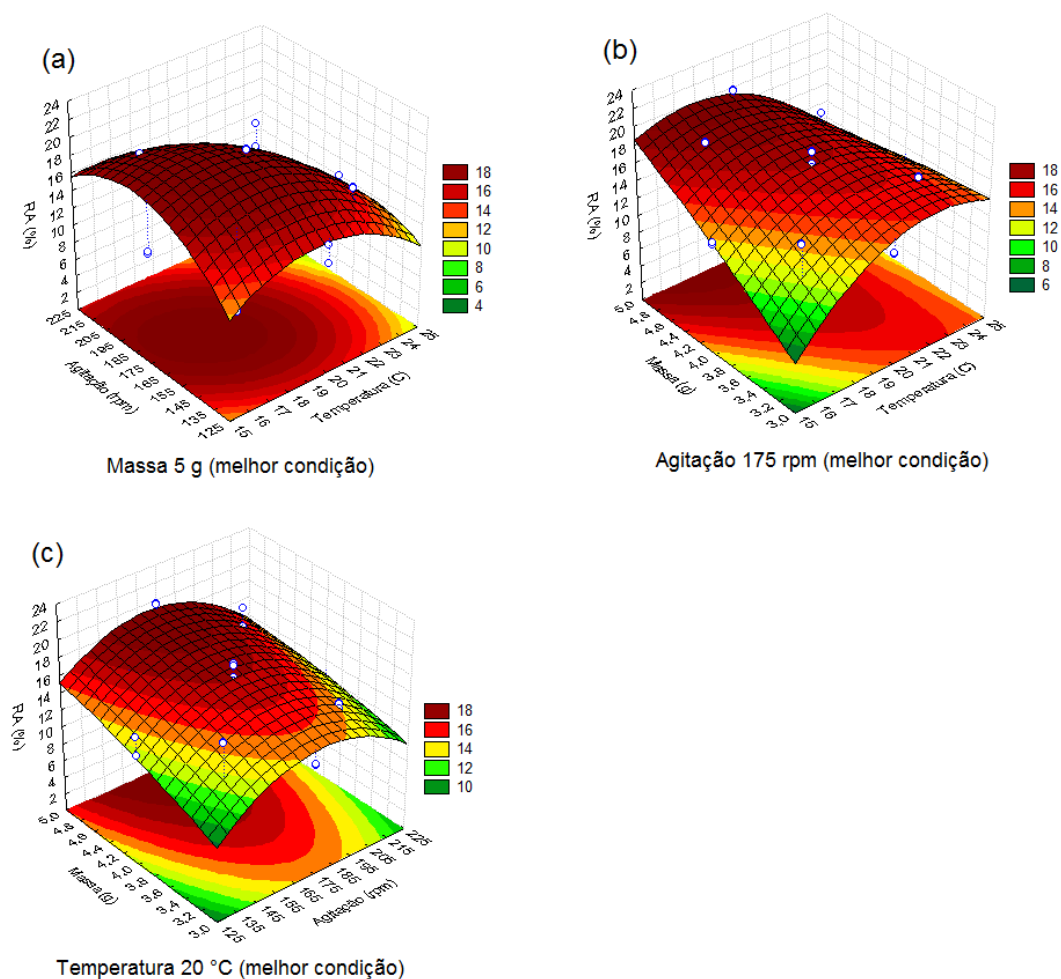
	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{(cal)}$	p-valor
(1) T (L)	0,0958	1	0,09582	0,02618	0,872805
T (Q)	56,7785	1	56,77846	15,51603	0,000615
(2) A (L)	0,0155	1	0,01550	0,00424	0,948643
A (Q)	66,4028	1	66,40279	18,14610	0,000273
(3) m (L)	50,4827	1	50,48273	13,79557	0,001081
m (Q)	0,7744	1	0,77444	0,21163	0,649630
1L by 2L	12,1831	1	12,18306	3,32930	0,080530
1L by 3L	24,7088	1	24,70883	6,75226	0,015757
2L by 3L	0,9454	1	0,94543	0,25836	0,615890
Regressão	212,3871	9	23,59856174	6,44885	
Erro Puro	87,8242	24	3,65934		
Total SQ	314,0145	33			

Obs.: Regressão $F_{tab}(9;24;95\%) = 2,30$; $R^2 = 0,72032$. Valores significativos destacados em negrito.
FONTE: a autora (2016).

Comparando os valores de F calculado e F tabelado, com $F_{cal} > F_{tab}$, verifica-se que os dados são estatisticamente significativos, portanto, o modelo proposto é válido para o processo de adsorção de ácidos graxos livres presentes no óleo residual de fritura utilizando-se o sabugo de milho carbonizado como adsorvente.

As superfícies de respostas geradas pelo modelo estão mostradas na Figura 35.

FIGURA 35: GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDOS COM O USO DO SMC.



FONTE: a autora (2016).

Delas infere-se o modo como as variáveis se relacionam e influenciam no processo de adsorção. Na Figura 36(a) nota-se que a maior porcentagem de redução da acidez, com valor fixo de Massa de adsorvente na melhor condição (5 g), foi obtida mantendo-se Temperatura em valores intermediários e Velocidade de Agitação ligeiramente acima do valor central.

Já a relação entre Massa de adsorvente e Temperatura (b), observa-se novamente que maiores valores de Massa resultaram em maiores reduções da acidez, quando combinados com valores de Temperatura em torno do valor central, de 20 °C, neste caso, a Velocidade de Agitação foi mantida fixa em 175 rpm.

Por fim, ao se relacionar as variáveis Massa de adsorvente e Velocidade de Agitação (c), mantendo-se a Temperatura fixa na condição central (20 °C) verifica-se

que os melhores valores de RA (%) estão localizados na região de maior Massa de adsorvente e de Velocidade de Agitação intermediária.

Assim, ressalta-se novamente que, nas condições propostas neste experimento, os maiores níveis de redução de acidez do óleo residual de fritura utilizando SMC como adsorvente foram obtidos utilizando-se valores de Temperatura exatamente no ponto central, Velocidade de Agitação próxima do limite superior, combinados com os maiores valores de Massa de adsorvente.

Poderia ser esperado que, em temperaturas mais elevadas o processo de adsorção fosse facilitado em função da maior difusividade das moléculas no interior dos poros, ou seja, que prevalecesse o mecanismo difusional. Contudo, os melhores resultados de RA foram observados em temperaturas intermediárias. Possivelmente, neste processo, então, estivesse prevalecendo o mecanismo estérico, ou seja, as moléculas com menor dimensão, com menor impedimento estérico, tenham tido vantagem em relação às demais e, assim, conseguido acessar os poros ou os sítios ativos de modo mais eficiente.

Os coeficientes de regressão para a redução da acidez do óleo residual de fritura estão descritos na Tabela 23. Foram considerados efeitos significativos os parâmetros com p-valor menor que 5 ($p < 0,05$).

TABELA 23: COEFICIENTES DE REGRESSÃO DA ANOVA OBTIDOS COM O USO DO SMC.

Fatores	Coefficientes	p-valor
Intercepto	-245,865	0,000044
(1) T (L)	12,325	0,000016
T (Q)	-0,180	0,000615
(2) A (L)	0,966	0,000204
A (Q)	-0,002	0,000273
(3) m (L)	25,105	0,056169
m (Q)	-0,526	0,649630
1L by 2L	-0,011	0,080530
1L by 3L	-0,786	0,015757
2L by 3L	-0,016	0,615890

FONTE: a autora (2016).

A partir destes dados, o modelo matemático de segundo grau que descreve os efeitos da RA das amostras analisadas e que representa o planejamento

proposto, foi calculado pela Equação 7.2 (proveniente da Equação 7 do item 3.3 anterior).

$$RA (\%) = -245,865 + 12,325T + (-0,180)T^2 + 0,966A + (-0,002)A^2 + 25,105M + (-0,526)M^2 + (-0,011)TA + (-0,786)TM + (-0,016)AM \quad (7.2)$$

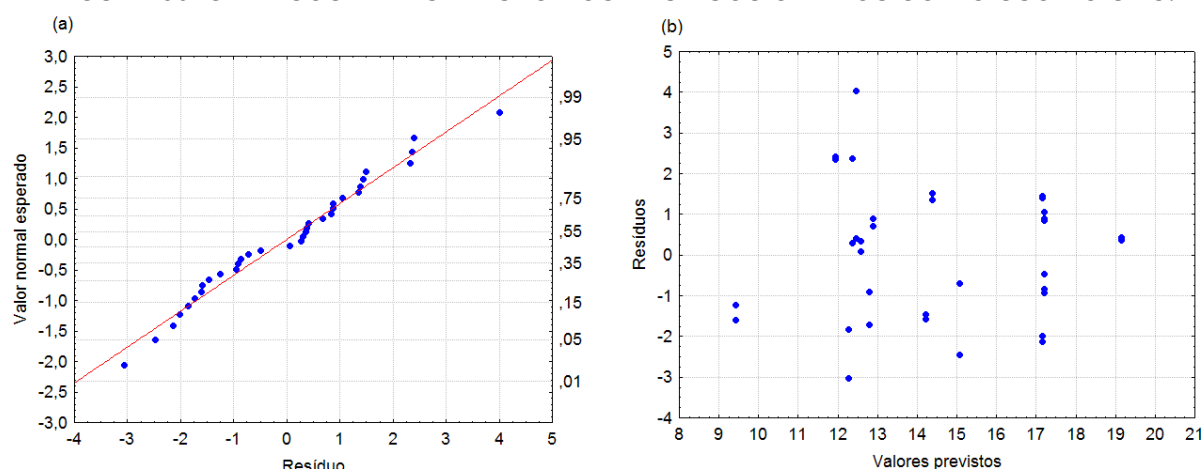
$$RA (\%) = 19,15$$

Comparando este valor teórico obtido pelo modelo matemático com aquele observado experimentalmente, encontrou-se um erro de 1,95 %.

Para o SMC, este valor demonstra a relação coerente entre os resultados obtidos, sendo menor que aquele encontrado para o CAC. Sugere-se que o modelo proposto é representativo.

Também levou-se em consideração os gráficos que demonstram a dispersão dos resíduos em função dos resultados obtidos e constatou-se que eles apresentaram uma distribuição normal (Figura 36a) e ajuste satisfatório ao longo de uma reta. A dispersão dos dados foi igualmente satisfatória (Figura 36b), mostrando-se aleatória e distribuída de modo independente, apresentando poucos *outliers* (valores atípicos, incoerentes), sem demonstrar interferências ou sinais de tendências.

FIGURA 36: GRÁFICOS DE DISPERSÃO DOS RESÍDUOS OBTIDOS COM O USO DO SMC.



FONTE: a autora (2016).

Este modelo quadrático é capaz de explicar somente 72,032 % (R^2) da variação na eficiência de redução da acidez presente no óleo residual de fritura utilizando como adsorvente o sabugo de milho carbonizado, conforme proposto neste trabalho. Trata-se de um valor mais alto do que aquele obtido com o CAC, de apenas 58,63 %. Os erros observados podem estar relacionados a uma série de fatores, dentre eles citam-se precisão analítica, calibração de equipamentos e métodos propostos. Além destes erros sistêmicos, deve-se considerar que se trata de um processo heterogêneo extremamente complexo, envolvendo fase sólida e fase líquida, com inúmeras possibilidades de interação e de interferências.

Os resultados obtidos demonstraram, então, as melhores condições dos experimentos propostos, de modo que a partir delas foi possível realizar os testes de cinética e de equilíbrio de adsorção.

4.2.2 Cinética de adsorção

Na análise da cinética de adsorção foi analisada a influência do tempo de contato do adsorvente com o adsorvato, observando-se a variação da porcentagem de redução da acidez (RA) do óleo residual de fritura, na melhor condição obtida no planejamento experimental.

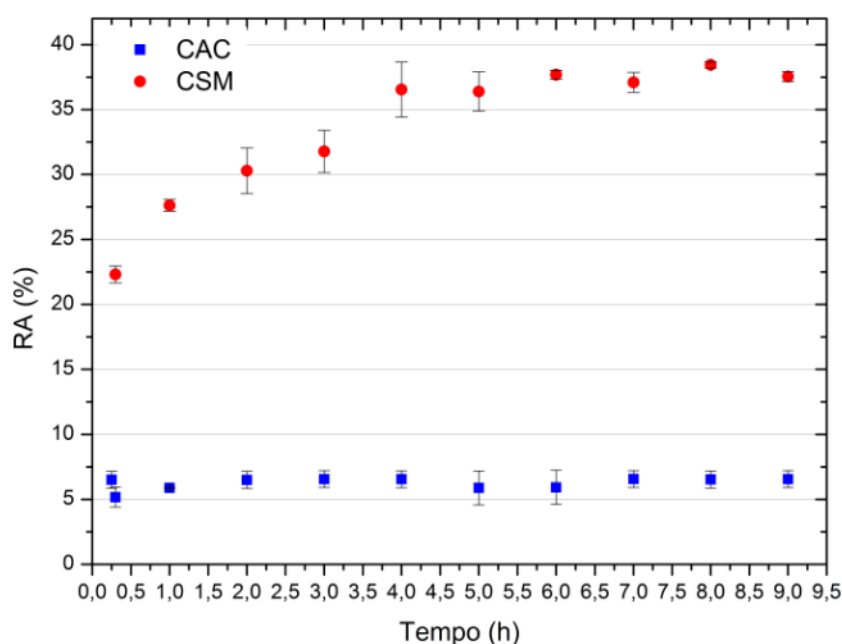
Os testes foram realizados com o SMC em comparação com o CAC. Os resultados estão esboçados no gráfico da Figura 37. Em relação ao desempenho do SMC nota-se que, nos primeiros 30 minutos de contato entre o SMC e o adsorvato, a acidez do óleo reduziu 22,34 %. Contudo, a maior porcentagem de redução só foi obtida após 8 h de análise, com 38,44 % de RA.

Nos testes utilizando o CAC verificou-se uma porcentagem de redução menor e mais constante se comparada àquela obtida pelo SMC, uma vez que iniciou com 6,51 % de RA aos 30 minutos e atingiu o maior valor de adsorção após 7 h, com apenas 6,57 %, ou seja, uma ínfima variação ao longo de todo o tempo de análise.

Comumente, no início do processo, a taxa de adsorção ocorre de forma mais rápida em função do maior número de sítios ativos disponíveis na molécula e poros ainda não preenchidos pelo adsorvato. A partir do momento em que as moléculas começam a ser sorvidas, física ou quimicamente, a velocidade de sorção diminui, pois inicia-se a difusão nos poros no interior do material adsorvente (WEBER e SMITH, 1987; SUD, MAHAJAN e KAUR, 2008).

Com a análise de fisissorção pelo método de B.E.T (seção 3.2.1.1) os adsorventes foram caracterizados e, as alíquotas amostradas, conduziram a uma classificação como material mesoporoso. Nestes materiais, a adsorção ocorre através dos poros de diâmetro mais alargados que facilitam a passagem das moléculas do adsorvato pelo interior da estrutura, um fator que pode explicar a velocidade com que o processo acontece.

FIGURA 37: DADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO OBTIDOS COM O USO DOS ADSORVENTES COM CONDIÇÕES FIXADAS NOS MELHORES RESULTADOS DO DCCR.



FONTE: a autora (2016).

Como o CAC possui um volume de poros maior que o SMC, é compreensível que a velocidade de adsorção seja maior em função da maior disponibilidade de poros. Contudo, a porcentagem de adsorção de ácidos graxos livres no CAC é menor. Este fato pode estar relacionado ao diâmetro dos poros, que, na faixa de mesoporos apresenta um maior volume desde 30 Å a aproximadamente 60 Å e até mesmo 120 Å (item 4.1.1). Assim, além das moléculas de AGL, outras moléculas como os monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG) e os triacilgliceróis (TAG) podem ter sido adsorvidos preferencialmente antes dos AGL, logo no início do processo, podendo ter sido adsorvidos, inclusive, na superfície do adsorvente, sem entrar no poro, o também justificaria a rapidez da reação.

Neste processo também podem ter ocorrido reações de neutralização pela presença de grupos básicos na superfície dos adsorventes, principalmente nas amostras do SMC, onde houve maior redução da acidez.

Deve-se considerar ainda, que, pelas informações obtidas na simulação computacional pelo método de HARTREE-FOCK (item 4.1.8), assim como sugerido para as moléculas de ácido oleico, demais moléculas não analisadas também poderiam ter sido quimissorvidas pela interação superficial com o adsorvente, caso apresentassem um diâmetro maior que os mesoporos de ambos os adsorventes, o que impediria seu acesso ao interior dos poros.

Por fim, acredita-se que todos estes processos possam ter ocorrido, inclusive numa mesma reação: a entrada de moléculas de AGL nos poros dos adsorventes, superando os impedimentos estéricos; a quimissorção na superfície do adsorvente, no caso das moléculas de diâmetro maiores que os poros dos adsorventes e, ainda, as reações de neutralização por meio dos grupos básicos de superfície.

A fim de verificar se as médias obtidas não apresentavam diferença significativa entre si, afirmar qual o momento em que a diferença entre elas já não era mais relevante e concluir se houve estabilidade no processo de adsorção, foi aplicado o teste de Tukey a estes resultados. O teste indicou que, ao nível de 95 % de confiabilidade, as médias obtidas nos experimentos utilizando CAC não diferiram estatisticamente entre si em nenhum dos tempos de análise. Nos experimentos com SMC deixou de haver diferença estatística entre as médias somente a partir do tempo de 4 h.

Assim, assumiu-se que após 4 h de contato entre o adsorvente e o adsorvato, o processo de adsorção se manteve praticamente estável. Foi o tempo suficiente para que as moléculas de ácidos graxos livres presentes no óleo residual de fritura fossem sorvidas nas superfícies dos materiais adsorventes.

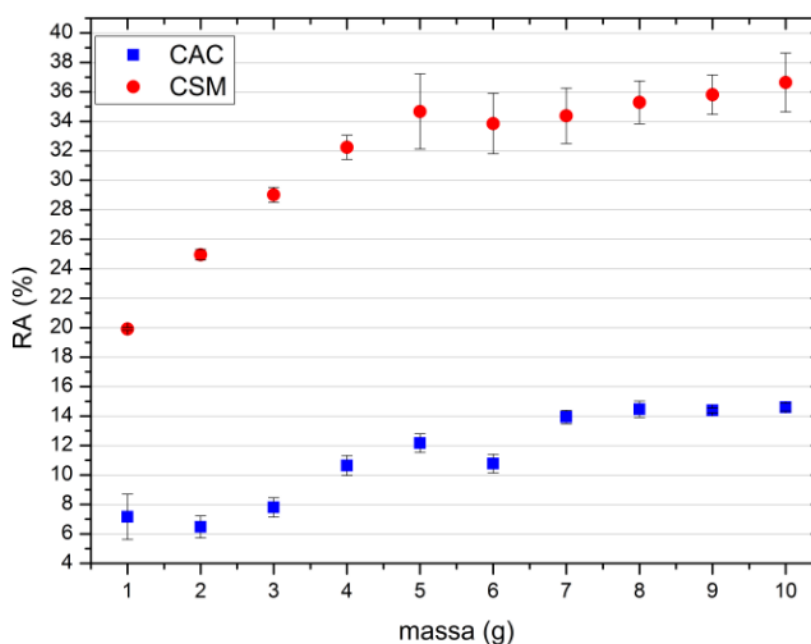
No caso do CAC, este processo ocorreu mais rapidamente, logo no início do contato, aos 15 minutos, mas adotou-se o mesmo tempo observado para o SMC para fins de comparação.

4.2.3 Influência da variação da massa de adsorvente no processo de adsorção

Com o intuito de verificar o efeito da quantidade, em massa, de adsorvente no processo de adsorção, utilizou-se o tempo de análise de 4 h, reconhecido como

tempo mínimo no teste de cinética para estabilização da adsorção do SMC, e fixou-se a Temperatura e a Velocidade de Agitação previamente conhecidas no DCCR como melhores condições no uso de cada adsorvente. Assim, a quantidade de Massa de adsorvente utilizada variou de 1 g a 10 g, aumentando sempre em 1 unidade, formando um total de 10 amostras. Na Figura 38 estão os resultados deste teste.

FIGURA 38: DADOS DA AVALIAÇÃO DE VARIAÇÃO DA MASSA DE ADSORVENTE OBTIDOS COM O USO DOS ADSORVENTES COM CONDIÇÕES FIXADAS NOS MELHORES RESULTADOS DO DCCR



FONTE: a autora (2016).

Durante todo o processo, nota-se que houve uma diferença significativa entre as porcentagens de redução da acidez comparando os dois tipos de adsorventes. Logo no início, com 1 g de adsorvente, o SMC adsorveu uma porcentagem maior de ácidos graxos livres (reduzindo, portanto cerca de 20 % a acidez) enquanto que o CAC adsorveu menos, reduzindo apenas cerca de 7 % o percentual de acidez. A partir de 3 g de adsorvente a diferença de porcentagem de RA aumentou para uma média de 21,64 % até o último teste, com 10 g de adsorvente.

Tanto para o SMC quanto para o CAC, os melhores resultados de redução da acidez foram alcançados com a máxima quantidade de adsorvente (10 g). Entretanto, o teste de Tukey realizado para estes resultados mostrou que, para o CAC, as médias já não apresentaram diferença estatística ($p < 0,05$) a partir do experimento onde foram utilizados 7 g de adsorvente. No caso do SMC, a diferença

deixou de ser estatisticamente significativa já a partir do experimento utilizando apenas 4 g do adsorvente.

Assim, é possível afirmar que, nestas condições citadas, o processo de adsorção tornou-se estável, de modo que maiores quantidades de adsorvente não o tornariam mais eficiente.

Esta disparidade de taxa de redução de acidez pode estar relacionada à composição de cada adsorvente, principalmente no que se refere à quantidade de sítios ativos ou mesmo à maior disponibilidade de superfície de contato. Cita-se ainda a interferência estérica dos compostos adsorvidos, a distribuição dos poros ou mesmo o diâmetro das moléculas de ORF, como citado discutido no item 4.3.3. O percentual de cinzas mais elevado observado no CAC também pode ter sido um interferente, causando uma menor adsorção de compostos ácidos presentes no óleo se comparado ao desempenho do SMC.

4.2.4 Poder calorífico

Para o processo de adsorção proposto, obtiveram-se como resíduo apenas os carvões impregnados com o óleo residual de fritura. Para estes resíduos, optou-se por analisar o poder calorífico e verificar sua capacidade de queima a fim de caracterizá-los como potenciais energéticos para a geração de energia térmica.

Apesar de se tratar de uma análise de caracterização dos materiais, o poder calorífico só pode ser realizado após a filtração da mistura óleo-adsorvente proveniente do processo de adsorção. Assim, analisou-se o poder calorífico superior do resíduo de sabugo de milho carbonizado impregnado com óleo residual de fritura e verificou-se um valor de 31.933 J/g, o que representa um valor elevado, suficiente para o fim desejado.

Na literatura, os valores observados para o óleo de soja, em consonância com a maioria dos óleos vegetais, variaram de 34.000 J/g a 39.400 J/g (MORAES, 1980 apud INOUE, et. al; 2005; BRASIL, 1985a; MARTINI et. al, 2012), enquanto que o sabugo de milho apresentou cerca de 15.000 a 17.000 J/g (ver seção 2.4.1.2).

O valor obtido nesta mistura pode ser decorrente da interação entre as características de cada componente, ou somente a predominância do óleo residual de fritura. De qualquer forma, estes resultados demonstram que o resíduo obtido na utilização do sabugo de milho carbonizado como adsorvente na remoção da acidez

livre de óleos residuais de fritura pode ser aproveitado (e.g. *pellets*) na queima em caldeiras e fornalhas para geração de energia térmica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O adsorvente SMC pode ser classificado como um material mesoporoso, rico em carbono e com superfície de caráter básico, o que pode ter facilitado a adsorção dos compostos de caráter ácido presentes no óleo residual de fritura.

O processo de carbonização utilizado favoreceu a concentração de carbono na amostra e formação de poros em tamanhos quase suficientes para garantir a acomodação facilitada de moléculas nos poros, conforme visto em termos de diâmetro de poro e de tamanho das moléculas do adsorvato, embora seja importante ressaltar que o material adsorvente não tenha sido submetido a nenhum processo de ativação física ou química.

No que se refere às variáveis analisadas no processo de adsorção, verificou-se que, tanto a Temperatura como a Velocidade de Agitação em suas formas quadráticas, tiveram influência negativa, ou seja, seu aumento proporcionou diminuição da adsorção. Já a variável Massa, em sua forma linear, teve ação favorável, ou seja, seu aumento proporcionou elevação nos percentuais de adsorção. Assim, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se valores intermediários de Temperatura e de Velocidade de Agitação, fixados no ponto central do planejamento, combinados com valores máximos de Massa de adsorvente.

Na análise comparativa entre o SMC e o CAC, verificou-se que este último apresentou um desempenho menos favorável para a adsorção de ácidos graxos livres, levando-se em consideração os níveis específicos propostos neste experimento. Tal fato, provavelmente, pode ser atribuído às limitações estéricas observadas pela análise da superfície do material adsorvente e de seu comportamento nos processos de adsorção.

A amostra inicial de óleo residual de fritura apresentava um índice de acidez de $3,84 \text{ mgKOH g}^{-1}$. Após os testes de adsorção propostos pelo DCCR alcançou-se uma redução máxima de 19,53 %, o que representa um valor de acidez de $3,09 \text{ mgKOH g}^{-1}$ de óleo. Este valor de acidez ainda é elevado se comparado ao valor máximo de sugerido na literatura, contudo, tendo em vista que este processo busca viabilizar o uso de um resíduo agroindustrial, preparado sem qualquer tipo de ativação, para o tratamento de óleos residuais de fritura destinados à produção de

um biocombustível, considera-se estes valores de redução da acidez obtidos como sendo valores excelentes, sugerindo-se apenas algumas melhorias para otimizar ainda mais este processo.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos posteriores e complementares a este, sugere-se algumas melhorias, tais como:

- Testar o processo de pré-tratamento em diferentes condições operacionais (temperatura, agitação e massa de adsorvente), para verificar se ocorrerão melhores níveis de redução de acidez.
- Realizar testes de adsorção em leito fixo;
- Submeter o óleo residual tratado mais de uma vez ao contato com o adsorvente, na mesma condição, a fim de verificar se aumenta sua purificação em termos de níveis de acidez livre.
- Avaliar características de pirólise dos resíduos pós-adsorção para conhecer seu potencial como poluente e adaptar sua aplicação.

REFERÊNCIAS

- ABIOVE. Associação Brasileira de Óleos Vegetais. **Biodiesel e Diesel: preços praticados – Dezembro/2016**. Disponível em < <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>> Acesso em jan. 2017.
- AHMAD, A. L.; MAT YASIN, N.H.; DEREK, C.J.C.; LIM J.K. **Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review**. Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 584–593. Disponível em < doi:10.1016/j.rser.2010.09.018> Acesso em: fev. 2016.
- ALBUQUERQUE J.; CAVALCANTI, E. **Produção e caracterização de carvão ativado para remoção de microcistinas**. Tese (Engenharia Química) Campinas, SP: [s.n.], 2006. Disponível em <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000391015>> Acesso em 20 jan. 2017.
- ALVES, C. C. de O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. 209 f. : il. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2012.
- ALVES, R. F.; ALVES, JOSÉ L. F.; MANGUEIRA, E. S. V.; GOMES, S. F.; SENA, R. F. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía visando o armazenamento de gás natural**. I Congresso Nacional de Engenharia De Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis / III Workshop de Engenharia De Petróleo. Campina Grande/PB, 2015. Disponível em <www.conepetro.com.br> Acesso em 10 dez. 2016.
- AMGARTEN, D. R. Determinação de volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Unicamp. Campinas, SP:[s.n.], 2006.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014**. 2014. Estabelece as especificações do biodiesel conforme Regulamento Técnico ANP nº 03/2014. Disponível em < <http://www.anp.gov.br/?pg=78463&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1473962001418>> Acesso em 10 ago. 2015.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [on line]. **Boletim Mensal do Biodiesel** (Jun. 2104 a Jun. 2016). Disponível em < <http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 02 set. 2016.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. REGULAMENTO TÉCNICO PARA ÓLEOS VEGETAIS, GORDURAS VEGETAIS E CREME VEGETAL Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005. Disponível em < <http://www.oliva.org.br/wp-content/uploads/2016/11/resolucao-rdc-n270-22-09-2005.pdf>> Acesso em ago 2015.
- AQUINO, J.S. de; MACHADO, S. A; NETO, I. S. S.; FREIRE, S. de F.; VASCONCELOS, A. C. S.; LOUZEIRO, H. C.; CORREIA, H. C.; MOURA, K. R. M.; SILVA, F. C. **Aplicação de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Babaçu**. 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Fortaleza/ CE, 2009.
- ARRELLANO, D. B. ; **Óleos & Grãos**, v. 13, n. 10, 1993.
- AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. **Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 284, p. 83-88, 1 abr. 2005. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704010537>>. Acesso em: 27 out. 2015.

BANERJEE A, CHAKRABORTY R. **Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production — a review**. Resources, Conservation and Recycling 2009; 53:490 – 7.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LCC, 472 p., 2005.

BASSO, M.C.; CERRELLA, E.G., CUKIERMAN, A.L., 2002. **Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater**. Chem. Res. 41, 3580–3585.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L.; **Comparison of purifications methods for biodiesel**. Elsevier – Chemical Engineering Journal. v. 144, p. 459-465. Jul. 2008.

BERSET, C.; CUVELIER, M.-E.; **Sciences des Aliments 1996**, 16, 219.

BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; SIDI, H. (1996). **Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters**. *Biomass and Bioenergy*, 11 (1), 43-50.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. Dissertação – Mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós Graduação de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de Uberlândia – MG, 2006.

BRASIL. Câmara dos Deputados. **Biodiesel e a inclusão social**. Brasília: Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. Coordenação de Publicações, Série de estudos científicos e tecnológicos, n.1, 2003. 1-24 ISBN 85-7365-339-6. Disponível em <<http://www.camara.gov.br/internet/diretoria/caeat/conteudo/07020.pdf>> Acesso em ago. 2015.

CAI, ZI-ZHE; WANG, Y.; TENG, YING-LAI; CHONG, KA-MAN; WANG, JIA-WEI; ZHANG, JIE-WEN; YANG, DE-PO. **A two-step biodiesel production process from waste cooking oil via recycling crude glycerol esterification catalyzed by alkali catalyst**. Elsevier: Fuel Processing Technology n. 137 p. 186–193, 2015. Disponível em <www.elsevier.com/locate/fuproc> Acesso em 20 ago. 2016.

CANAKCI, M. J.; GERPEN, V. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids**. American Society of Agricultural Engineers ISSN 0001–2351. Vol. 44(6): 1429–1436, 2001. Disponível em: <https://seniordesign.engr.uidaho.edu/2007_2008/frenchfryfuel/paper_2.pdf> Acesso em set. 2016.

CANILHA, L. Produção de xilitol no hidrolisado hemicelulósico de palha de trigo. 2006. 153 f. Tese (Doutorado). Biotecnologia Industrial – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP.

CASTERA-ROSSIGNOL, A.; Bosque, F.; *OCL* **1994**, 1, 131.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Españã, 2004.

CAVALLARI, P.I.; **Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca**. 2012. 46p. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2 ed. São Paulo, 2003.

CHRISTIE, W. W. **Gas chromatography and Lipids: A practical guide**. Dundee: The oily Press Ltd. 1989.

CHUEPENG, S., KOMINTARACHAT, C., 2009. **Burned gas and unburned mixture composition prediction in biodiesel-fuelled compression ignition engine**. NED Univ. J. Res. 6, 77–88.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. 90 f. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.; **Projeto de uma Indústria de Carvão**

Ativado. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. v. 4, p. 6-7, 2000.

COLOMBO, K; BARROS, A. A. C. **Utilização de catalisadores heterogêneos na Produção de Biodiesel**. Evidência, Joaçaba, SC. v. 9 n. 1-2, p. 7-16, janeiro/dezembro 2009.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; JIMENEZ, T.; TAPIA, A.; BANUELOS, F.; VAZQUEZ-CUCHILLO, O. **Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step**. Elsevier - Catalysis Today. v. 166, p. 116-122, out.2010. Disponível em <<http://www.elsevier.com/locate/cattod>> Acesso em: 14 jun. 2015.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S., GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

COSTA, A. E. da. **Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos**. 163 f. Teste (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis/SC, 2010.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustíveis alternativos ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, v. 23, n.4, p. 532-537, 2000.

COULSON, J. M. RICHARDSON, J. F. Tecnologia Química. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1982.

COUPLAND, J. N.; MCCLEMENTS, D. J.; *Trends Food Sci. & Technol.* **1996**, 7, 83.

CRABE, E.; NOLASCO-HIPOLITO, C.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K.; ISHIZAKI, A. **Process Biochemistry**, n. 37, p. 65-71, 2001.

CVENGROS J, CVENGROSOVA Z. **Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of high fatty acids**. Biomass Bioenergy 2004;27: 173–81.

DALAI, A. K; ISSARIYAKUL, T; KULKARNI, M. G; BAKHSHI, N. N. **Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system**. Elsevier: Fuel Processing Technology 88 (2007) 429–436. doi:10.1016/j.fuproc.2006.04.007. Acesso em fev. 2016.

DANISH, A. C., MUHAMMAD, NAQVIB, MUHAMMAD, FAROOQC, USMAN, NAQVID SALMAN. Characterization of South Asian agricultural residues for potential utilization in future energy mix. The 7th International Conference on Applied Energy – ICAE2015. Elsevier, Energy Procedia 75 (2015) 2974 – 2980. Disponível em < www.sciencedirect.com > Acesso em 12 jan. 2017.

DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review**. Journal of Hazardous Materials V. 157, p. 220–229, 2008.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um**

moto-gerador. 114 f. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. Ilha Solteira, 2010.

DIYA'UDDEEN, B. H.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W.M.A.W.; CHAKRABARTI, M.H.

Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. Process Safety and Environmental Protection v. 90, p. 164–179, 2012.

DOCIÊ ÓLEOS. Revista Food Ingredientes Brazil, n.31, 2014. Disponível em <http://revista-fi.com>. Acesso em 10 ago. 2016

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite.** Chemical Engineering Journal, v. 124, p. 89-101, nov. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003184>>. Acesso em: 16 nov. 2015

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2015.

Dovbeshko, G. I.; Gridina, N. Y.; Kruglova, E. B.; Pashchuk, O. P. **FTIR spectroscopy studies of nucleic acid damage.** Elsevier: Talanta 53 (2000) 233–246. Disponível em www.elsevier.com/locate/talanta. Acesso em jul./2016

EL-HENDAWY, A. N. A., **Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon.** Carbon. v. 41, p. 713, 2003.

EL-SHEIKH, A. H. et al. **Characterization of activated carbon prepared**

from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, p. 151, 2004.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **EPA 420-P-02001.** Final report, October, 2002. Disponível em < <https://www3.epa.gov/otaq/models/biodsl.htm> > Acesso em dez. 2016.

FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja.** 68f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Porto Alegre, RS, 2008.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** p. 91, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –

Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FEUGE, R. O., KRAEMER, E. A.; BAILEY, A. E. **Modification of vegetable oils: IV. Reesterification of fatty acids with glycerol.** Oil and Soap 22(8): 202–207, 1945.

FREEDMAN, B., E. H. PRYDE. **Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel.** In Vegetable Oils Fuels: Proc. of the Intl. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, 117–122. St. Joseph, Mich.: ASAE, 1982.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v.61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

GLASS, R. L. **Alcoholysis, saponification and the preparation of fatty acid methyl esters.** *Lipids*, 6 (12), 919-925. 1971.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**, v. 4, 1ª ed. São Paulo: Edição do Autor, 1988. 444p

GREGG, S. J.; SING, K. S. W., **Adsorption, Surface area and Porosity.** 2 ed. 1982, Academic Press: London. 303.

GUNSTONE, F. D.; HARDWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The lipid handbook**. London: Chapman & Hall, 1994, 2ª ed. p 1 –45.

GUTNIKOV, G. (1995). **Fatty acid profiles of lipid samples**. *Journal of chromatography B*, 671, 71-89.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. **Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon**. J. Phys. Chem. B106 p.10935 – 10943, Junho 2002.

HALLIWELL, B.; MURCIA, M. A.; CHIRICO, S.; ARUOMA, O. I.; **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.** 1995, 35, 7.

HAMILTON, R. J.; ROSSELL, J. B.; HUDSON, B. J. F.; LÖLIGER, J.; In **Rancidity in Foods**; ALLEN J. C., HAMILTON R. J., Ed.; Applied Science Publishers LTD.; London, 1983, p. 1.

HAYASHI, J. *et al.* Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, v. 38, p. 1873-1878, 2000

HELLIER, P.; LADOMMATOS, N.; YUSAF, T. **The influence of straight vegetable oil fatty acid composition on compression ignition combustion and emissions**. Elsevier. Fuel n.143 p.131–143, 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. São Paulo: IMESP. v: 1: 4 ed. 1º edição digital, 2008.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias associadas** – Relatório de pesquisa, 134 p. Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Brasília, 2012.

ISMADJI, S., SUDARYANTO, Y. HARTONO, S.B., SETIAWAN, L.E.K., AYUCITRA, A. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. *Bioresource Technology*, v.96, p.1364–1369, 2005

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

JADHAV, S. J.; NIMBALKAR, S. S.; KULKARNI, A. D.; MADHAVI, D. L.; RAJALAKSHMI, D.; NARASIMHAN, S.; In **Food Antioxidants: Technological, Toxicological, and Health Perspectives**; MADHAVI D. L., DESHPANDE S. S., SALUNKHE D. K., ED.; MARCEL DEKKER Inc.; New York 1996; p. 5.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAÚJO, L. P. **The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine**. Brazilian Journal of Chemical Engineering. V. 22, n. 1, São Paulo, 2005.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares**. Química nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a11v27n5.pdf>>. Acesso em: 02 set. 2015.

JURAC, Z. ; ZLATAR, V. **Optimization of raw material mixtures in the production of biodiesel from vegetable and used frying oils regarding quality requirements in terms of cold flow properties**. Elsevier: Fuel Processing Technology 106 (2013) 108–113. doi:10.1016/j.fuproc.2012.07.009. Disponível em < www.elsevier.com/locate/fuproc > Acesso em jan. 2016.

- KIKUCHI, Y.; QIAN, Q.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H. **Effect of ZnO loading to activater carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution**, Carbon, 44: 195, 2006.
- KI-TEAK L, FOGLIA TA. **Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease**. J Am Oil Chem Soc 2002; 79 (2):191–5.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**, 1^a ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- LADIKOS, D.; LOUGOVOIS, V.; **Food Chem.** 1990, 35, 295.
- LIM, S., TEONG, L.K., 2010. **Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: an overview**. Renew. Sustain. Energy Rev. 14, 938–954.
- LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. C. In: **Anais do Simpósio sobre Qualidade Tecnológica e Nutricional de Óleos e Processos de Frituras; Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras**; São Paulo, SP, 1997; p. 144.
- LIU, K. **Preparation of fatty acid methyl esters for gas–chromatographic analysis of lipids in biological materials**. JAOCS 71(11): 1179–1187, 1994.
- LOPES, C. W.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C.; FINGER, P. H.; DALLAGO, R. M.; PENHA, F. G. **Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho: perspectiva**. Erechim. v.37, n.139, p.27-35, setembro/2013. Disponível em < http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/139_360.pdf> Acesso em 20 jan. 2017.
- LOPEZ, D. E.; GOODWIN, Jr, J. G.; BRUCE, D. A.; LOTERO, E. **Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, 295, 97-105, 2005.
- LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Gaseificação. CORTEZ, Luis Augusto Barbosa (Org). **Biomassa Para Energia**. Campinas-SP: Editora Unicamp, 2008. p. 241-327
- MADDIKERI, G. L., PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. **Intensification Approaches for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Review**. Chemical Engineering Department, Institute of Chemical Technology, Matunga, Mumbai 40019, India. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, n. 51, p. 14610–14628.
- MacLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WILSON, K. **Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production**. Elsevier - Chemical Engineering Journal. n. 135, p. 63–70, abr. 2007. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/cej> Acesso em: 21 jun. 2015.
- MAHAJAN, S; KONAR, S. J.; BOOCOCK, D. G. B. Journal of American Oil Chemists Society, 2007, 84: 189-195.
- MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; **Renewable Energy** 2003, n.28, p. 2395-2403.
- MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. **Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil**. Elsevier. Fuel. n.92 , p.56–61, 2012.
- MANUALE, D. L.; GRECO, E.; CLEMENTZ, A.; TORRES, G. C.; VERA, C. R.; YORY, T. C. **Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent**. . Amsterdam: Elsevier, 2014. Chemical Engineering Journal. p. 372-379. Disponível em www.elsevier.com/locate/cej. Acesso em nov. 2015.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel prodution by transesterification – a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, n.3, p.248-268, 2006.
- MEIRA, M.; SILVA, C. L. **Prospecção Tecnológica em Processos de Purificação de Biodiesel**. Cadernos de Prospecção - ISSN 1983-1358. (print), 2317-0026 (online), 2014, vol.7, n.3, p.356-367.

- MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. 114f. DISSERTAÇÃO (MESTRADO). Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza. João Pessoa, 2010.
- MILINSK, M. C. **Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal**. 92 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- MITTELBAACH M, ENZELSBERGER H. Transesterification of heated rapeseed oil for extending diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists Society* 1999;76:545–50.
- MORUZZI, R. B.; LIMA, V. B.; COLOMBO, R.; CONCEIÇÃO, F. T.; LANZA, M. R. V. **Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro**. *Química Nova*, v. 37, n. 10, p. 1594-1599, 2014
- NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO G. S. C. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. Fortaleza, 2014.
- NAWAR, W. W. **Lipids**. In: Fenema, O. R. (editor). *Food Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1996.
- NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. **Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (Hevea brasiliensis) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms**. *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19143339>>. Acesso em: 02 set. 2015.
- NOGUEIRA, M. F. M. **Biomassa Energética**: Caracterização da Biomassa. Palestra Proferida na I Escola de Combustão, Florianópolis – SC 2007.
- NOGUEIRA, L. A.; LORA, H. **Dendroenergia: Fundamentos e aplicações**, 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003
- NYE, M. J., SOUTHWELL, P. H. **Conversion of rapeseed oil to esters for use as diesel fuel**. Fifth Canadian Bioenergy R and D. Seminar, 487–490. London, U.K.: Elsevier Applied Science, 1984.
- OLIVEIRA, de F. C.; COELHO, S. T. **History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review**. *Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017) 168–179.
- OLIVEIRA, M. P. de; ALMEIDA, F. N. C. de; BERNI, J. V.; PASA, T. L. B.; PEREIRA, N. C. **Influência do teor de acidez na produção de biodiesel etílico de canola por rota alcalina**. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Universidade Federal de Campina Grande/PB, 2015.
- OLIVARES-MARÍN, M. et al. Thermal behaviour of lignocellulosic material in the presence of phosphoric acid. Influence of the acid content in the initial solution. *Carbon*, v. 44, n. 11, p. 2347–2350, 2006.
- PAULA, L.E. de R. E. **Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos**. 2010. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. Disponível em < <http://repositorio.ufla.br> > Acesso em 20 jan. 2017.
- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T.; **Biomassa e Bioenergia** 1998, 14, 91-101.
- VECCHI, C. C. C.; TAROZO, R.; PINTO, J. P.; FACCIONE, M.; GUEDES, C. L. B. **Processo térmico e fotoquímico na degradação de biodiesel do óleo de soja**. 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2005.
- PLANK, C.; LORBEER, E.; **J. Chromatogr.** 1994, 683, 95

- RAMOS, L. P. ; ZAGONEL, G. F.; COSTA, N. ; ROSSI, L. F. S. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Rev. Química Nova, v.23, n.4, p.531-537, 2000.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. **Biodiesel – Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, ed. 31. Jul/dez. 2003. Disponível em < https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/bio2_000ga8tkmzy02wx5ok047vs6lfffxoe5.pdf> Acesso em jul. 2015.
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C. de; GONÇALES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. Quim. Nova, Vol. 32, No. 5, 1139-1143, 2009. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n5/v32n5a11.pdf>> Acesso em 20 jan. 2017.
- RAMOS, R. R. F. **Desenvolvimento de compósito de polipropileno (PP) com sabugo de milho (SM) proveniente de resíduos agrícola**. Dissertação de Mestrado. PPGEM/UFPB, 2013.
- RANCIDEZ OXIDATIVA. Revista Food Ingredients Brazil, n.29, 2014. Disponível em <http://revista-fi.com>. Acesso em 10 ago. 2016
- RYAN, T.; DODGE, L.; CALLAHAN, T. **The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines**. J Am Oil Chem Soc; 61:1610–9, 1984.
- ROOSTEI, N.; TEZEL, F.H.; **Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption**. Journal of Environmental Management v.70 p.157–164, Novembro 2003.
- ROSSET, I. G.; **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. USA: Wiley Interscience, 1984.
- SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. **A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models**. Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews 63 (2016) 62–92. Disponível em < www.elsevier.com/locate/rser> Acesso em dez. 16
- SANIBAL E. A. A.; FILHO J. M. **Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura**. Caderno de Tecnologia de Alimentos e Bebidas, 48-54, 2006.
- SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Cinética de adsorção de poluentes orgânicos por bioadsorventes**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, RJ, 2003.
- SCIBAN M.; KLASNJA M.; SKRBIE, B. **Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products**. Desalination 229, p.170–180, 2008.
- SCHEUFELE, F. B. **Estudo da remoção do corante reativo azul 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente**. Tese (doutorado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. -- Maringá, 2014. 203 f;
- SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química – Unioeste/PR, 2008.
- SCHUCHARDT, U. SERCHELLI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.9, p. 199-210, 1998.

SEGOVIA, D. B.; DUTRA, W. E. **Análise térmica – termogravimetria (DTG), análise térmica diferencial (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). (TCC)**, 22p. Universidade Federal do Espírito Santo, 2009.

SHERWIN, E. R.; **J. Am. Oil Chem. Soc.** **1978**, 55, 809.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante**. Química Nova, v. 22(1), p. 94-103, 1998.

SIMS, R. J.; FIORITI, J. A.; In **CRC Handbook of Food Additives**, 2nd edition, vol. II; Furia T. E., Ed.; CRC Press Inc. 1980; p. 13.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A.,

SMIDT, E. E MEISS L, K. **The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management**. Elsevier: Waste Management. v. 27, p. 268-276. 2007. Disponível em www.sciencedirect.com. Acesso em jul. 2016.

ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **57 (1985)** 603-619.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. (7a Ed) (2002). **Química Orgânica - Vol 2**. Rio de Janeiro-RJ: Editora LCT.

SOLUM, M. S. et al. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon*, v. 33, n. 9, p. 1247–1254, 1995.

SOUZA, N. E; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. **Ácidos Graxos: estrutura, classificação, nutrição e saúde**. Arq. Apdadedec. 2(2): Jul. 1998.

SUD, D.; MAHAJAN, G., KAUR M.P. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review**. Bioresource Technology V. 99, p. 6017–6027, 2008.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A., AMIN, N. A. S.; MAZAHARI, H. **A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil**. Elsevier: Applied Energy 104 (2013) 683–710. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>. Acesso em jul. 2016.

TANCREDI, N.; MEDERO, N.; MOLLER, F.; PÍRIZ, J.; PLADA, C.; CORDERO, T. **Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus Wood**. Journal of Colloid and Interface Science, New York, v. 279, n. 2, p. 357–363, 2004. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15464799> > Acesso em jul. 2016.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Revisão**. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001. Disponível em < <http://www.s bq.org.br/publicacoes/quimicanova/qnol/2001/vol24n6/18.pdf> > Acesso em ago. 2016.

TENG, H.; LIN, Y. Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, p. 167-174, 2002.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. *Pure Appl. Chem.* 2015; 87(9-10): 1051–1069. Disponível em < http://sol.rutgers.edu/~aneimark/PDFs/IUPAC_Report_PAC_2015.pdf > Acesso em fev. 2017.

TOLEDO, B. L., GARCIA, M. A. F., UTRILLA, J. R., CASTILLA, C. M. FERNÁNDEZ F.J.V., **Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry**, Environ. Sci. Technol., 39: 6246, 2005

TSAL, W. T.; CHANG, C. Y.; LEE, S. L. Preparation and characterization of activated carbons from corn cob. Carbon, 35, 1198-1200, 1997.

TSAL, W. T.; CHANG, C. Y.; WANG, S. Y.; CHANG, C. F.; CHIEN, S. F. e H. F. S. Preparation of activated carbons from corn cob catalysed potassium salts and subsequent gasification with CO₂. Elsevier: Bioresource Technology, 78 (2001) 203-208. Disponível em <http://ntur.lib.ntu.edu.tw/bitstream/246246/96118/1/25.pdf>. Acesso em jul. 2016.

TSENG, R. L. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. Journal of Hazardous Materials, 147 (2007) 1020-1027.

VALENTE NABAIS, J.M.; et al. **Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties**. Journal of Hazardous Materials, v. 167, p. 904-910, 2009.

VIEIRA, Ana C. M., **Caracterização da Biomassa Proveniente de Resíduos Agrícolas para Geração de Energia**. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Janeiro – 2012. Disponível em <http://portalpos.unioeste.br/media/File/energia_agricultura/pdf/Dissertacao_Ana_C_Vieira.pdf> Acesso em 20 jan. 2017.

VOLUMETRIA DE OXIRREDUÇÃO. [on line]. http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula_pratica_11.pdf. Acesso em 20 ago. 2016.

ULLAH, Z.; BUSTAM, M. A.; MAN, Z. **Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst**. Elsevier: Renewable Energy n. 77, p. 521-526, 2015. Disponível em < www.elsevier.com/locate/renene > Acesso em 15 jan. 2016.

WEBER, W. J. JR.; SMITH, E. H. Simulation and design models for adsorption processes Environ. Sci. Technol. The University of Michigan Ann Arbor, Mich. Vol. 21. No. 11, 1987. Disponível em < <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00164a002> > Acesso em: 15 de mai. 2016.

WEBLEY, P.A.; SUN, Y. **Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage**. Chemical Engineering Journal, v.162, p. 883-892, 2010.

WIGMANS, T. Industrial aspects of production na use of activated carbons. Carbon, Elmsford, v. 27, n.1, p. 13-22, 1989.

WU, F.; et al. **Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 283, p. 49-56, 2005.

Yaakob, Z. , Mohammad, M. Alherbawi, M. , Alam, Z, Sopian, K. **Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil**. Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013; 18:184–93. Disponível em < : www.elsevier.com/locate/rser > acesso em fev. 2016.

ZHANG, Y; DUB, M. A.; McLEAN, D.D.; KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis**. Elsevier : Bioresource Technology, v.90, p. 229–240, maio 2003. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acesso em 20 de junho de 2016.